

F.G. Unger L.N. Andreeva

Ф.Г. Унгер Л.Н. Андреева

FUNDAMENTAL ASPECTS OF THE OIL CHEMISTRY

NATURE OF THE RESINS
AND ASPHALTENES

Editor-in-Chief
Academician of RANS, Prof. *N.N. Krasnogorskaya*



NOVOSIBIRSK
NAUKA
SIBERIAN PUBLISHING FIRM RAN
1995

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ НЕФТИ

ПРИРОДА СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ

Ответственный редактор
академик РАЕН, доктор технических наук, профессор
Н.Н. Красногорская



НОВОСИБИРСК
ВО "НАУКА"
СИБИРСКАЯ ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ФИРМА РАН
1995

Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева. Институт химии нефти Сибирского отделения РАН. — Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. — 192 с.

ISBN 5-02-030605-3.

Задача этой книги — вывести науку химию нефти из тупика, в который ее завели попытки объяснения природы нефтяных коллоидных частиц на основе неудачного “симбиоза” электрохимических представлений и органической химии. Для этого авторы привлекают в химию нефти квантовую механику, открытую в 1900 г. Гомбергом гомолитическую диссоциацию, и критически осмысливают результаты физических методов химического анализа в применении к нефтяным проблемам.

В заключении освещены основные отличия *нефтеподобных* систем от объектов органической и неорганической химии, то есть, в сущности, сформулированы *фундаментальные аспекты химии нефти*.

Работа, несомненно, будет интересна специалистам, связанным с нефтяным делом и родственными ему, — по геохимии, по переработке нефти и других природных органических веществ, профессионалам в хранении, применении, транспортировке и торговле нефтепродуктами, нефтями и производными промышленности ожигения угля, торфа, сланцев, в дорожном строительстве и гидроизоляции сооружений. Исключительно важной работа может быть для студентов — химиков-органиков при ознакомлении с гомолитическими явлениями, а также для тех, кто намерен связать свое будущее с нефтяным делом.

Табл. 14. Ил. 55. Библиогр.: 370 назв.

The goal of this book is to lead the *oil chemistry* science out of the deadlock in which it was brought with the attempts to explain the nature of the oil colloidal particles based on an unsuccessful combination of electro-chemical notions and organic chemistry. To do this the authors attract in the *oil chemistry* the quantum mechanics and the homolytic dissociation, discovered by Gomberg in 1900, and critically comprehend the results of the physical methods of chemical analysis as applied to oil problems.

At a conclusion, the principal distinctions of the oil-like systems from the objects of organic and inorganic chemistry are elucidated, i.e., in fact the *fundamental aspects of the oil chemistry* are formulated.

The book without doubt will be of interest to the specialists who are engaged in the oil (and related) affairs, namely, in geochemistry, oil processing, processing of other organic materials, to the professionals in storage, use, transportation, in commerce with oil products, oils, products of coal-, peat-, and schist-dissolution industries, in road building and in hydroisolation of buildings. The book may also be of specific interest to students studying organic chemistry to be acquainted with homolytic phenomena and especially to those of them who intend to work with oil in future.

Рецензенты

Академик АН РФ, профессор, доктор технических наук Ю.М. Абызгильдин, кандидаты химических наук Н.В. Юдина, В.Р. Антипенко

Утверждено к печати Институтом химии нефти СО РАН

2503010400—048
У 042(02)—95 175—95 I полугодие

© Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева, 1995
© Российская Академия наук, 1995

ISBN 5-02-030605-3

ОТ РЕДАКТОРА

Название работы и ее содержание — достаточно серьезный вызов современному состоянию теоретической нефтехимии, которая рассматривает асфальтены как пачечные структуры с поперечными размерами порядка 3 нм, содержащие 4–6 плоских молекулярных структур в пакете. В монографии критически рассматриваются слабые стороны методических подходов к получению информации об этих осадках, даются способы преодоления некорректностей, связанных с аналитическим применением физико-химических методов радиоспектроскопии, рентгеновской дифракции, вскрываются затруднения в рамках применения криоскопии и эбулиоскопии для определения “молекулярных масс”, ставятся актуальные задачи устранения неопределенностей других методов. Как один из основных способов решения методических задач авторы предлагают количественное эталонирование. И его реальное осуществление заставляет принять концепцию парамагнитной природы асфальтенов на основании экспериментальных фактов.

Вместе с тем авторы доказывают теоретически, что предлагаемый ими подход единственно правильный и что на его основе возможно дальнейшее развитие в направлении поисков новых практических приемов преобразования нефтеподобного сырья. Кроме того, они указывают реальные пути дальнейших фундаментальных исследований, в рамках которых могут быть обобщены разделы теории жидкостей по электролитической и гомолитической диссоциации. Авторы первыми заметили, что открытие Гомбергом в 1900 г. свободных радикалов заслонило от исследователей факт одновременного открытия процесса гомолитической диссоциации, и сделали далеко идущие выводы о формальном равноправии процессов электролитической диссоциации в жидкостях из молекул с зарядовой поляризацией типа воды и неорганических солей и процессов гомолитической диссоциации в жидкостях, состоящих из спин-поляризованных молекул типа органических смесей — нефтей и нефтепродуктов.

Таким образом, данная публикация представляет существенный вклад в науку ХИМИЮ НЕФТИ и открывает новые пути преобразования нефтеподобного сырья.

Монография отличается особенностью стиля — это лекторское изложение нового материала с попытками привлечения доказательств для отсечения всех мыслимых противоречий. Можно осуждать такой “не

сухой” способ изложения, однако он делает книгу более увлекательной и легко читаемой. Кроме того, поскольку работа многопланова, она заставляет читателя развивать некоторые стороны своего образования, не являющиеся типичными для нефтехимиков.

Книга предназначена для научных работников и специалистов по химии нефти, в особенности тяжелой ее части. Ввиду фундаментальности ее выводов она может быть полезна студентам и аспирантам специальностей “нефтехимия”, “физическая химия” по направлениям, связанным с теорией жидкостей, и играть для них роль учебного пособия.

*Академик РАЕН, доктор технических наук,
профессор Н.Н.Красногорская*

*КНИГА ПОСВЯЩАЕТСЯ УЧИТЕЛЯМ —
АДЕ АЛЕКСАНДРОВНЕ ПОЛЯКОВОЙ и
ДМИТРИЮ ФЕДОРОВИЧУ ВАРФОЛОМЕЕВУ*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Совсем молодыми людьми мы волею Судьбы оказались в аналитическом отделе в Башкирском научно-исследовательском институте по переработке нефти (БашНИИ НП) Министерства нефтяной промышленности СССР (ныне Институт проблем нефтехимпереработки АН республики Башкортостан), который специализировался на тяжелых остатках перегонки нефти. В связи с основным научным направлением института в сферу интересов его аналитического отдела попадали также угольные и сланцевые смолы, керы, природные битумы, торфы и даже растительные остатки, хотя технологи проявляли к этим объектам мало интереса. В результате через несколько лет работы уровень нашей подготовки оказался достаточно высоким, чтобы правильно оценивать все работы, появлявшиеся в области структуры тяжелых нефтеподобных систем, независимо от их авторства, методического и математического обеспечения.

Но и с этим уровнем подготовки мы долго не могли выбраться из плена существующих представлений о пачечной структуре дисперсий в нефтяных системах. Основной аналитической техникой мы считали в то время масс-спектральную аппаратуру, поскольку данный метод обладал наибольшим среди всех других физических методов информационным потенциалом – числом информативных линий спектра. Нашим Учителем была в то время Ада Александровна Полякова. Кроме того, положения вероятностной квантовой механики постулировали, что обменные (де-бройлевские) поля, в отличие от кулоновских и электромагнитных, силовыми не являются, а соответствуют только разностной вероятности между симметричной и антисимметричной волновой функцией. Поэтому мы в течение почти 20 лет упорно и неудачно решали задачу природы асфальтенов с помощью масс-спектрометрии в рамках коллоидных частиц с зарядовым строением, шарахаясь в сторону то полимерных гипотез, то кратных зарядовых слоев гетеролитической коллоидной химии. Никакой из подходов не выдерживал критики, а обратиться к серьезной теории мешали школьные и вузовские шоры об “отсутствии” обменных взаимодействий силового типа.

В конце концов овладение определенными элементами квантовой теории помогло не только оценить степень ее собственных заблужде-

ний, но и понять ее готовность служить ХИМИИ НЕФТИ. Эта готовность заключалась лишь в предварительной необходимости пренебречь постулатом о том, что обменные взаимодействия не являются силовыми, а принимать их как самостоятельные, и не обращать внимания на зарядовость или зависимость их происхождения.

Вряд ли имеет смысл спорить против такого подхода, поскольку любая модель является адекватной, пока она адекватна. Как бы ни утверждали, что связь между двумя атомами водорода является вероятностной, практические измерения показывают слишком большие ее величины. Мало того, известно, что ковалентные связи являются самыми прочными (С-С связи в алмазе, например), и зарядовые взаимодействия значительно уступают им. Если действие зарядов – причина, а обменные взаимодействия – следствие, то их соотношение как-то трудно увязать, и скорее обменные взаимодействия представляются причиной, а зарядовые – следствием. Подобные рассуждения явились основой для того, чтобы “признать” обменные взаимодействия, а уж дальнейшие шаги в исследовании неспаренного электрона, диссоциации, потенциалов и кинетики микрочастиц на основе обменных взаимодействий были делом техники. Все это имело далеко ведущие последствия: если есть энергия (обменная), значит существует и сила – производная обменной энергии по расстоянию, которая порождает дипольный момент – спиновый дипольный момент: по тем же причинам должна существовать спиновая поляризация и гомолитическая диссоциация.

В результате стало ясно, что аналитические методы, необходимые ХИМИИ НЕФТИ для выяснения природы ее дисперсий, лежат в области электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и рентгеновской дифракции (РД). Применение всех этих методов заставило разработать независимые способы эталонирования *без внутренних стандартов*, но с такими внешними стандартами, которые давали бы возможность количественных оценок без вмешательства какой-либо жидкостью в структуру нефтяной дисперсной системы. И основной вывод не заставил себя ждать – природа асфальтенов лежит в парамагнетизме ее молекул, а сами асфальтены являются практически 100%-м концентратом парамагнетиков, и диссоциация в нефтеподобных системах идет не электролитическая – на ионы, а гомолитическая – на радикалы.

В БашНИИ НП работа шла долго не столько в русле, сколь поперек основных научных и деловых интересов руководства Института, пока директором не стал Дмитрий Федорович Варфоломеев. Однако и он понимал всю финансовую тяжесть фундаментальных исследований в рамках отраслевого института. И в его практичной голове сложился гениальный план создания “оси” Уфа–Томск, у которой, с одной стороны — в Уфе, в богатом и уже освоенном нефтеносном районе с большой нефтеперерабатывающей промышленностью базой новых научных подходов к нефтяной системе был бы БашНИИ НП, а с другой стороны — в Томске, в сравнительно молодом нефтеносном регионе без нефтеперерабатывающей индустрии, но с индустриальным будущим, был бы академический Институт химии нефти (ИХН), как специально соз-

данный для генерации и восприятия новых идей, с базовым финансированием фундаментальных исследований. И как первый этап исполнения его плана состоялся наш переезд в ИХН, тогда еще СО АН СССР.

Перестройка и распад СССР сломали много старых связей и еще хрупких не устоявшихся идей, при этом разработка идей стала отходить на задний план по сравнению с проблемами выживания, особенно отразившихся на академической системе. Так случилось и с идеей “оси” Уфа–Томск. Однако проблема структуры коллоидной частицы нефтяной или другой, подобной ей системе, осталась, и эта книга демонстрирует решение многих разделов этой проблемы, и мы даже рискнули бы сказать — главной ее задачи: *о природе коллоидов нефтеподобной системы*.

Завершающая часть разработки и написание книги осуществлены в Томске. И в большой степени этому способствовала монография “Автоколебательная квантовая механика” томского профессора-теоретика Бориса Николаевича Родимова, в которой доказано, что спин-спиновые взаимодействия являются “силовыми”, имеют квантовое происхождение и не зависят от зарядов. Несмотря на то, что мы и в рамках вероятностной квантовой механики получили ответы на волновавшие нас вопросы, мы как бы “забыли” о том, что спиновые поля не являются “силовыми”. Автоколебательная квантовая механика, не опирающаяся на теорию вероятности, помогла разобраться в этом недоразумении и дала нам лишний теоретический довод нашей правоты, хорошо согласующийся с экспериментами.

Наша работа, конечно, не могла быть завершена без помощи сотрудников лаборатории масс-спектрометрии и радиоспектроскопии БашНИИ НП, сотрудников лаборатории нефтяных дисперсных систем ИХН СО РАН, без помощи многочисленных друзей и единомышленников, поддерживавших авторов в трудные минуты, и без противодействия “квази”Неграмотных, “квази”Непонимающих, Ненавидящих открыто и Ненавидящих тайно, “квази”Друзей и “квази”Врагов. Всем им мы бесконечно благодарны.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что появление новых знаний о природе смолисто-асфальтеновых веществ нефтей дает возможность более экономичного и рационального комплексного использования тяжелого нефтяного сырья. Если учесть, что опыт исследования нефтяных систем успешно обратим на жидкие и вязкие продукты переработки углей, сланцев, торфа и даже древесной и растительной массы, то можно смело констатировать, что некий тип веществ, известный в настоящее время как смолисто-асфальтеновые (САВ), играет решающую роль во всех указанных видах сырья, которые могут быть объединены под общим названием нефтеподобные вещества. Их свойства, возможности преобразования, аспекты поведения и практическую перспективность определяют (диктуют) именно САВ.

Приведенные соображения позволяют характеризовать проблему САВ как центральную для химии нефти (или, если угодно, нефтехимии), выделяющую в гносеологическом смысле самостоятельность этой отрасли знаний (по отношению, например, к органической химии) и проявляющуюся в специфических свойствах жидких сложных смесей органических соединений различных классов и протекающих в них природных процессах.

Естественно, указанные особенности нефтяных остатков (и вообще нефтеподобных веществ) требуют принципиально новых приемов обращения с ними – как в изучении процессов формирования нефтяных (и других каустобиолитных) видов сырья, так и в схемах переработки, добычи, хранения, транспорта и т.д., то есть везде, где смолы и асфальтены являются составной частью системы. Основное препятствие при этом – недостаток знаний о природе смолисто-асфальтеновых компонентов, значение которых как источника энергии и потенциального химического сырья с каждым годом возрастает, но квалифицированное использование ограничивается традиционным подходом методологии крупнотоннажного органического синтеза.

Накопленные знания о нефти и нефтеподобных объектах, еще недавно считавшихся просто механической смесью органических соединений, показали, что они представляют собой сложные системы органических веществ, находящихся в метастабильном коллоидном состоянии, а размер и структура каждой коллоидной частицы зависят от равновесия энергий кинетического движения молекул и потенциалов их

парного взаимодействия. Указанные параметры нестабильны, поскольку кинетическая энергия зависит от температуры, и от нее же (а также от энергии разрыва связей в молекулах, т.е. от структурных факторов) зависит как возможность протекания запрещенных синглет-триплетных переходов, так и изменение потенциалов парных взаимодействий.

В современной научной литературе существуют и совершенствуются два типа моделей САВ: пачечно-блочная (plate to plate) и сферически-симметричная (onion skin – “луковая кожа”). Кроме того, многочисленные теоретические концепции рассматривают природу межмолекулярных взаимодействий в нефтеподобных системах с позиций электростатической диссоциации, донорно-акцепторного взаимодействия, π - π -взаимодействия полисопряженных систем и т.д. [1–5]. Однако указанные модели оставляют без внимания природу лабильности САВ. Ни с позиций строго организованной пачечно-блочной структуры асфальтенов, ни с точки зрения механоструктурных представлений не удастся выявить механизм термодинамически лабильного равновесия НДС, природу надмолекулярных преобразований в ассоциативных комбинациях при внешних воздействиях, а также объяснить поведение и трудности технологической переработки тяжелого нефтеподобного сырья и остатков.

Для устранения противоречий между многообразными взглядами на природу САВ было предположено, что именно условия образования, существования и разрушения надмолекулярных структур (ассоциативных комбинаций, мицелл, сложных структурных единиц, макромолекул) нефтяных дисперсных систем (НДС) оказывают решающее воздействие на процессы растворения, экстракции, термодеструкции компонентов НДС, а также определяют структуру и физико-химические свойства конечных продуктов.

В работах [6–11], проведенных в последние годы, вскрывается парамагнитная природа САВ, что открывает перспективные возможности поиска научно обоснованных и нетрадиционных методов преобразования НДС. Показано, что нефти и тяжелые нефтепродукты, а также другие нефтеподобные системы природного происхождения (угольные, сланцевые смолы и т.п.) — термодинамически лабильные структурные образования [2, 3, 11–15], содержащие парамагнитные и диамагнитные молекулы. Ингредиентом такой системы является сложная структурная единица (ССЕ) сферически-симметричной формы, парамагнитное ядро которой окружено оболочками из диамагнитных молекул, располагающихся от ядра к периферии в соответствии со значениями потенциалов парного взаимодействия. С позиций квантовой механики был сделан вывод, что именно парамагнитные молекулы и обратимые гомолитические переходы диамагнитных молекул в парамагнитные играют главную роль и определяют поведение системы в целом. На основании этого высказано теоретическое предположение о выделении из нефтеподобных систем тех типов диамагнитных молекул, которые при небольших энергетических воздействиях переходят из диамагнитного состояния в парамагнитное, а при снятии воздействия

возвращаются в исходное. Такие вещества были выделены, и с тех пор вопрос о природе смол (так же, как и принципиальный вопрос о природе асфальтенов) потерял актуальность. Стало очевидным, что поиск путей управления гомолитическими процессами в НДС есть ключ к решению технологических проблем нефтяного дела.

В предлагаемой вниманию читателей работе обсуждаются обоснованность распространенных в настоящее время концепций, связанных с природой дисперсий в нефтеподобных системах, методические аспекты исследования САВ, получаемые результаты по природе асфальтенов и смол и намечающееся новое научное направление — физическая химия переходов парамагнитных и диамагнитных молекул дисперсий сложных жидких смесей органических соединений (при этом переходы осуществляются под влиянием гомолитической диссоциации в противовес процессам электролитической диссоциации, происходящим в водных смесях — электролитах).

Глава I

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИРОДЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Трансформация взглядов на структуру коллоидных частиц НДС отражает изменение и развитие общих взглядов теоретической химии на структуру молекул и межмолекулярных ассоциатов. Как в органической химии с трудом пробивала себе дорогу теория обменных взаимодействий между атомами при образовании гомеоплярных молекул, так в коллоидной химии квантово-механическая концепция взаимодействия в жидкостях, состоящих из гомеоплярных молекул, до сих пор не привлекает достойного внимания исследователей. Но коллоидные частицы нефтяных дисперсных систем как раз состоят из молекул гомеоплярного строения. При непонимании принципов квантово-механической концепции неудивительно, что в экспериментах со смолами и асфальтенами не раз возникали парадоксы, необъяснимые с точки зрения полярных зарядовых взаимодействий. Таковы, например, результаты, получаемые при выделении из нефтяных систем основных и кислых компонентов, когда фракции разных разделений оказываются практически одинаковыми. А при введении в нефтяные системы органических кислот и оснований обнаруживалось, что как те, так и другие не осаждались в асфальтенах, а концентрировались в смолистой части. Поражало также, что при электрофорезе нефти на катоде и аноде сосредотачивалась ее часть, которая не могла быть названа асфальтенами, причем при изменении напряженности поля осаждение происходило на другом электроде. К удивительным результатам приводили эксперименты по осаждению асфальтенов: увеличение осаждающего агента могло вызывать как увеличение, так и уменьшение количества осадка. Эксперименты с определением молекулярных масс асфальтенов криоскопическими, эбулиоскопическими и осмометрическими методами также давали необычные результаты, никак не объясняемые классическими зарядовыми и коллоидными явлениями.

Для более глубокого понимания необходимости использования в химии нефти новейших достижений теоретической химии ниже приведен анализ концепций структуры коллоидов нефтяных систем и некорректностей, возникающих при изучении НДС инструментальными методами и связанных с принципиальными особенностями строения последних.

1.1. Развитие представлений о коллоидной структуре НДС

Трудности технологической переработки нефтеподобных систем (включая все многообразие каустобиолитов), а также проблемы их исследования есть часть единой проблемы познания природы смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), а именно: условий их образования, существования и разрушения. Все сведения о структуре дисперсных частиц и нефтяных дисперсных систем, известные еще с начала века, претерпев глубокую трансформацию, тем не менее до сих пор являются предметом острых дискуссий, что обусловлено, во-первых, сложностью природы самих высокомолекулярных углеводородных и гетероатомных компонентов нефти, во-вторых, отсутствием единого методологического подхода к изучению таких многокомпонентных систем, и, наконец, трудностями анализа и интерпретации результатов, полученных инструментальными методами без учета специфики САВ.

Разделение высокомолекулярных углеводородных и гетероатомных соединений нефти на смолы и асфальтены основано на свойстве растворимости. Но уже в самом термине САВ заложена некоторая условность этого разделения. Действительно, при выделении асфальтенов с ними соосаждаются частично и смолы, более того, при определенных условиях возможен обратный переход, т.е. асфальтены могут растворяться в смолах.

Общезвестно, что выход, состав и свойства смол и асфальтенов зависят от многих факторов [13], в частности от способа выделения, природы использованных растворителей, экстрагентов и т.д. Так, для выделения асфальтенов, помимо наиболее употребимых осадителей — н-алканов C_5 – C_{12} , применялись петролейные эфиры, пропан, пропан-пропиленовая фракция, низшие кетоны, этилацетат и др. [16–21]. При выделении смол в качестве адсорбентов использовались силикагель, окись алюминия, отбеливающие глины, а в качестве экстрагентов — хлороформ, четыреххлористый углерод, диэтиловый спирт, спирто-бензольные растворы и т.д. Кроме того, асфальтены осаждались в виде комплексов с галогенидами металлов [22–24].

Многообразие исходного сырья, способов выделения, методов количественного определения и исследования смол и асфальтенов привело к тому, что огромный экспериментальный материал оказался трудносопоставимым. Не претендуя на всеобъемлющий анализ сложившейся ситуации, остановимся подробнее на некоторых этапах познания природы САВ.

Коллоидные свойства НДС известны так же широко, как и высокая склонность асфальтенов к ассоциированию [1, 2, 13–16]. Дискуссию вызывает структура ассоциатов НДС (мицелл, агрегатов, макромолекул), т.е. природа и механизм образования надмолекулярных структур.

Первое тщательное исследование коллоидно-химических свойств асфальтовых битумов было выполнено Нелленштейном [24, 25]. Он рассматривал асфальтовый битум как сильно защищенный масляный золь углерода. В соответствии с его моделью в центре мицеллы располагаются твердые частицы — продукты разложения углеводородов

(радикалы). Предположение Нелленштейна о радикалах в центре мицеллы (или ассоциативной комбинации), возможно, явилось данью открытию Гомберга [26] либо научной интуицией, поскольку понятие энергий (сил) взаимодействия и квантово-механическое обоснование ковалентной связи появились значительно позже [27–29]. В модели Нелленштейна углеродные ядра с защитными телами (высоконасыщенными полициклическими углеводородами со значительным содержанием S и O_2) образуют мицеллы, а маслянистые составляющие — среду этих коллоидных систем. Устойчивость такой системы обеспечивается соотношением между мицеллой и средой. Результатом изменения стабильности являются процессы флокуляции и пептизации, причем флокуляция (образование хлопьев) и седиментация (осаждение) могут быть как обратимыми, так и необратимыми (в случае полного разрушения мицеллы).

Несмотря на то, что к этому времени Гомберг уже открыл радикалы и наблюдал гомолитическую диссоциацию органических молекул, теория Нелленштейна не получила развития в силу следующих обстоятельств. Во-первых, еще не были созданы методы прямой регистрации радикалов, во-вторых, существовала хорошо теоретически развитая и экспериментально подтвержденная теория электролитической диссоциации, в-третьих, наличие большого количества гетероэлементов в составе смол и асфальтенов связывалось с присутствием в них полярных функциональных групп, и, кроме того, моделью сравнения в дальнейших исследованиях САВ стали аналоги высокомолекулярных гетероатомных соединений, взятые из органической химии полимеров: комплексы с переносом зарядов и модельные соединения с донорно-акцепторным механизмом взаимодействия. По этим причинам появились и другие модели организации мицелл и соответственно структур нефтеподобных коллоидов. Например, Мак [24] считал, что мицелла асфальтового битума состоит из высокополимеризованных углеводородов полигидронафталинового состава, соединенных мостиковыми связями.

Пфайфер и Сааль [30] полагают, что асфальтовый битум, будучи коллоидной системой, состоит из мицелл с асфальтенами в ядре и смолами, захваченными главным образом ароматическими углеводородами либо комбинацией ароматических, алифатических и нафтеновых углеводородов, химически связанных между собой. Смолы могут быть адсорбированы или абсорбированы на поверхности либо внутри асфальтенов. В этой модели углеводороды большей степени ароматичности и более высокой молекулярной массы располагаются в ближайшем соседстве с ядром мицеллы с постепенным переходом к меньшей степени ароматичности и низшей молекулярной массе по мере удаления от ядра, т.е. с увеличением радиуса мицеллы. По их мнению, содержание водорода в такой системе связано с продуктами разложения углеводородов, в основном $=CH_2$ -, $\equiv CH$ - групп и их комбинаций.

Ранняя теория (1937 г.) Хилмена и Барнетта [13, 15] способствовала появлению концепции полимерных аналогов ароматических и нафтеновых циклических структурных систем, которая к тому же допускала возможность включения N, O_2 и S в эти циклические системы. В даль-

нейшем теория Марфи [28–31] вызвала к жизни концепцию катаконденсированных циклических систем с N, O₂ и S, уже рассеянных по всем кольцам.

В начале семидесятых годов начала довольно успешно развиваться зарядовая концепция сил, стабилизирующих дисперсии в нефтеподобных системах. Так, изучая влияние ионов металлов на стабильность коллоидных растворов асфальтенов, Бриан [32] пришел к выводу, что она обеспечивается потенциальным барьером электрической природы. Были сделаны попытки исследовать электролитические свойства коллоидных растворов нефти и ее асфальтенов в различных растворителях, отличающихся степенью полярности. Обычно в подобных исследованиях о межмолекулярных взаимодействиях судят по изменению силы поверхностного натяжения и вязкости раствора, по полярности, адсорбционной способности и непосредственно по результатам электрофореза нефтеподобных систем. Наиболее показательна в этом отношении работа Элдига [33], который установил, что электропроводность растворов асфальтенов зависит в основном от полярности растворителя и по абсолютному значению намного меньше аналогичной величины для электролитов. В качестве растворителей использовались бензол, пиридин и нитробензол. Измеряя вязкость, Элдиг пришел к выводу, что асфальтены в нефти стабилизируются за счет сольватации ионов, причем отсутствие проводимости в бензольном растворе асфальтенов он объяснил сильным взаимодействием ионов в мицелле, вследствие чего неполярный бензол не смог их разъединить. Результаты эксперимента не позволили ему объяснить разницу в поведении асфальтенов нативных нефтей и асфальтенов после процесса деасфальтизации, т.е. термически обработанных. Электрофорез нефти показал, что осаждение асфальтенов на электродах не наблюдалось, но в зависимости от приложенного напряжения происходило накопление массы (не отождествленной с асфальтенами) с большим содержанием ванадия и никеля либо в анодном (высокое), либо в катодном отделении (низкое напряжение).

Наряду с концепцией коллоидного строения в конце 70-х — начале 80-х годов получает распространение “молекулярная” концепция природы асфальтенов. Так, Бодушинский [34] считает, что в образовании асфальтеновой “молекулы” фундаментальную роль играют ароматические углеводороды с очень большим числом конденсированных циклов.

Уитерспун и Уиннифорд [35] предложили (1970 г.) механизм образования коллоидных частиц асфальтенов, согласно которому пачечные образования асфальтенов взаимодействуют между собой и формируют мицеллы, а ароматические соединения, в том числе сернистые и азотистые, а также смолы из дисперсионной среды могут включаться в ароматические слои асфальтенов в мицелле.

Нойманн в 1973 г. [36, 37] сделал другое предположение, заключающееся в том, что ядром мицеллы асфальтенов являются молекулы неорганических солей, вокруг которых группируются своими полярными функциональными группами вовнутрь органические соединения, причем углеводороды диспергированы как во внутренних, так и в на-

ружных слоях мицеллы. Такая схема строения мицеллы противоречит свойствам этих соединений нефти, хотя в некоторых фракциях асфальтенов из битума Атабаски, отличающихся большой молекулярной массой, и обнаружены глинистые частицы [38].

Сергиенко [39], поддерживая пачечную структуру организации “молекул” асфальтенов, выдвинул концепцию образования нефтяных ассоциатов по принципу “виноградной грозди”. Однако она не нашла ни экспериментального, ни теоретического подтверждения.

В конце 80-х годов, ввиду неудовлетворительности опубликованных концепций, появляется ряд новых. Среди них теория Маккея (1977 г.) [40], объясняющая появление осадков в нефтеподобных веществах двумя причинами: во-первых, соотношением полярных и неполярных молекул и, во-вторых, соотношением молекул с различной молекулярной массой. К полярным соединениям Маккей относил все соединения, способные образовывать водородные связи с другими полярными молекулами (карбоксильные кислоты, фенолы, карбозолы, амиды, бензолаги пиридина и т.д.), к неполярным — н-алканы, циклические алканы и ароматические углеводороды, которые химически не соединяются с водородсвязанными молекулами. Хорошо сознавая, что полярные и неполярные соединения не смешиваются, т.е. взаимно не растворяются (например, вода и н-пентан), он делает допущение, что в таких сложных смесях, как нефть, полярные и неполярные молекулы количественно сбалансированы и потому взаимно растворимы. При добавлении больших количеств н-пентана баланс нарушается и некоторые молекулы выпадают в осадок. Эта же причина может вызвать нарушение равновесия между молекулами с разными молекулярными массами, например при сильном разбавлении изменяется средняя молекулярная масса нефти, она приближается к молекулярной массе н-пентана, а раствор, имеющий низкую молекулярную массу, не может растворять крупные молекулы, и они осаждаются как асфальтены.

Эту теорию Маккей распространил и на асфальтены, полученные из других источников (углей, битуминозных песков и т.д.) Разное количество образующихся асфальтенов он объяснял многообразием молекулярных масс исходного сырья и степенью нарушения баланса. Однако низкие значения полярности и диэлектрической проницаемости нефтяных объектов сводят на нет концепцию Маккея. Не проводя критической оценки основного допущения Маккея (о взаимной растворимости полярных и неполярных молекул), следует отметить, что само понятие “молекулярная масса” является весьма условной характеристикой таких сложных объектов, как САВ.

Известно, что экспериментальные определения молекулярных масс нефтяных смол и асфальтенов дают результаты, колеблющиеся от сотни до сотен тысяч а.е.м., и не только из-за большого различия исходного сырья и применяемых растворителей [20], но главным образом в зависимости от метода измерений — криоскопического, эбулиоскопического, осмометрического, гель-фильтрационного, а также математических модельных методов, основанных на результатах ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии [1, 14, 20, 31, 41–47]. Значительные расхождения

экспериментальных значений молекулярных масс обусловлены очень высокой склонностью САВ к переассоциации в разных растворителях даже при больших разбавлениях. Даже при определении молекулярных масс нефтяных асфальтенов только одним методом (криоскопия в нафталине) можно получить различные значения в зависимости от исходной концентрации [48]. Именно исследования по установлению молекулярной массы асфальтенов и изучению поведения их растворов [49–59] подтвердили вывод о возможности существования нескольких уровней (типов) структурной организации САВ — микро-, полумикро- и макро-структуры, которые в значительной мере перекрываются и могут быть приписаны пластине, пачке, ассоциату и т.п. Это сыграло некоторую роль в формировании мнения о том, что между ассоциатами асфальтенов с различными типами организации существует динамическое равновесие, причем переход от мелких ассоциатов к более крупным происходит непрерывно [48, 60]. Среднестатистический размер ассоциата обусловлен совокупностью факторов: химическим строением и свойствами растворителя, температурой и т.д.

Очевидная необходимость изучения поведения НДС, в частности тяжелых нефтяных остатков в процессах нефтепереработки послужила основой для разработки системного подхода в описании их свойств и механизма фазовых превращений. База такого подхода была заложена работами Гурвича, Ребиндера и Кусакова [4]. По современным представлениям, НДС — это сложная коллоидная система органических соединений, в которой твердые асфальтены, карбены, карбониды (дисперсная фаза) диспергированы в среде, каковой является смесь взаиморастворимых смол и гибридных структур полициклических углеводородов. По мнению Сергиенко [1], стабильность такой коллоидной системы обусловлена наличием в ней поверхностно-активных компонентов, химической природой высокомолекулярных углеводородов и соотношением ее основных компонентов — углеводородов, смол и асфальтенов. Однако природу взаимодействия молекул в подобных системах ему вскрыть не удалось.

Ввиду того, что именно асфальтены препятствуют углубленной переработке нефти, в последние годы развиваются исследования по физико-химической механике нефтяных дисперсных систем и подобных им коллоидных объектов. Это работы Сюняева [4, 61–64], Гимаева [59, 65–66], Фукса [67], Мархасина [68], Дерягина [69] и др.

Сюняев [61] предложил термин “сложная структурная единица” (ССЕ) для обозначения структурного элемента нефтяных дисперсных систем и опубликовал работы по комплексной оценке поведения НДС на основе экстремального и антибатного изменений размеров ядра и адсорбционно-сольватного слоя ССЕ в дисперсных системах под влиянием внешних воздействий, теории регулируемых фазовых переходов и синергетики, так называемых эффектов ТРИЭС. Эффекты ТРИЭС, описываемые теорией регулируемых и экстремальных состояний, заключаются в нелинейном изменении размеров ССЕ, физико-химических и механических свойств дисперсной системы и, в конечном счете, выхода и качества нефтепродуктов в зависимости от внешних воздействий [60].

Но и феноменологическая теория механоструктурных превращений не сумела выявить природу дисперсий в нефтеподобных системах.

Одновременно возникли и получили развитие другие направления исследований в химии нефти. Они связаны с такими инструментальными методами, как спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

В 1944 г. Завойский открыл явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [70] и разработал на его основе прямой метод регистрации свободных радикалов и любых молекул, атомов, содержащих один или несколько неспаренных электронов. С тех пор целый ряд монографий был посвящен исследованию свободных радикалов [71–75].

Несмотря на молодость радиоспектроскопии, был достигнут заметный успех в исследовании различного рода взаимодействий между электронами и ядерными спинами, в предсказании этих взаимодействий на основе квантово-механических расчетов и в создании приборов высокого класса для регистрации подобных явлений, которые обнаруживались и в нефтяных системах. Так, в 1956 г. Гарифьянов и Козырев обнаружили в спектрах ЭПР нефтей и битумов сигнал поглощения, что свидетельствовало о наличии в указанных веществах парамагнитных молекул [76], а в 1958 г. Гутовски с соавторами сообщили, что парамагнетизм нефтей концентрируется в асфальтеновой фракции [77]. Затем О'Рейли показал, что часть ЭПР-спектра нефтей со сверхтонкой структурой обусловлена наличием ванадиловых комплексов [78]. Таким образом, к концу 50-х годов тот факт, что парамагнетизм нефтей и нефтепродуктов концентрируется в асфальтенах, утвердился. Однако методические трудности количественного измерения неспаренных электронов в нефтеподобных системах не позволили объективно оценить полученные экспериментальные факты.

В 60–70-е годы стали совершенствоваться и активно использоваться для исследования высокомолекулярных углеводородных соединений нефти физико-химические методы анализа, в частности радиоспектроскопические — ЯМР ^1H и ^{13}C , что позволило ученым подняться в своих работах на качественно новую ступень и привело к созданию интегрально-структурного анализа (ИСА) и новому пониманию организации структуры НДС. Здесь уместно упомянуть работы Сергиенко [1, 39], Розенталя, Посадова [42], Максютин, Камьянова, Огородникова [5, 20, 79–84], Калабина и Кушнарева [85–87], Спейта [88–94], Йена [95–97] и др.

В соответствии с наиболее распространенной структурной гипотетической моделью, разработанной Йеном [95–97], “средняя молекула” асфальтенов содержит ядро, составленное из пластин конденсированных ароматических колец. Неспаренные электроны являются следствием структурных особенностей внутренних участков этих планарных полиядерных ароматических пластин, и их стабильность обеспечивается посредством резонанса делокализованных π -электронов. По данным рентгеноструктурного анализа, приблизительно пять таких пластин ассоциируются посредством π - π -взаимодействий. Поскольку ароматические пластины близки друг к другу, электронный переход от одной

ароматической пластины (π -избыточная гетероатомная система) к другой (π -недостаточная гетероатомная система) возможен и приводит к обменным эффектам.

Однако "пачечная" структура ядра совсем не обязательна для дисперсной частицы, и только экспериментальная проверка доли пачечных образований могла однозначно ответить на вопрос – так ли это, что впоследствии и было сделано [98]. Оказалось, что количество пачечных структур в осадке асфальтенов составляет 4–6 %. Тенденция к увеличению наблюдается лишь в соответствии со степенью переработки нефтяного сырья. Так, доля кристаллических "пачек" растет во вторичных остатках и термообработанных коксах [99, 100]. Указанное обстоятельство дает возможность понять причину, по которой ИСА нашел столь широкое применение в исследовательской практике. Причина заключается в почти абсолютной убежденности ученых в том, что, исследуя пачки, они исследуют асфальтены в целом, а не их часть. Поэтому с развитием на основе ИСА моделей с прочными кристаллическими пачками в молекулах асфальтенов не появилось универсальных теоретических представлений, убедительно вскрывающих природу САВ, объясняющих механизм преобразования надмолекулярных структур и поведение нефтеподобных систем во всех процессах.

Одновременно с теорией механоструктурных превращений коллоидных НДС и пачечной моделью структуры асфальтенов возникло и успешно развивается новое фундаментальное направление в химии нефти, названное физической химией парамагнитных молекул нефтяных дисперсных систем [2, 6, 10–12, 101–108]. Появление этого направления было исторически обусловлено рядом причин. Открытие свободных радикалов Гомбергом и получение первых экспериментальных данных, доказавших правомерность существования теоретических воззрений по гомолитической диссоциации [28], указали совершенно новый путь развития химии, и наиболее дальновидные химики сразу начали использовать его преимущества. Подход Нелленштейна к решению задачи о природе тяжелых нефтяных остатков демонстрирует это. Однако доказательство существования стабильных свободных радикалов в тот период проводилось косвенными химическими методами и сомнения в их существовании преодолевались с трудом, да и сейчас многие работы по свободнорадикальным превращениям, требующие знания квантовой механики, не находят квалифицированного читателя.

В конце 70-х – начале 80-х годов появились публикации о парамагнитной природе асфальтенов — осадков, выделяемых из нефтеподобных систем в результате внешних воздействий (температуры, растворителя) [10, 106]. Этим работам предшествовал успех химии свободных радикалов [109–118] и достаточно широкое распространение в исследовательской практике аппаратуры прямой регистрации неспаренных электронов — электронного парамагнитного резонанса.

В [10] было впервые показано, что притяжение и отталкивание молекул нефтяных дисперсных систем есть следствие обменных взаимодействий парамагнитных и спин-поляризованных молекул и что энергия взаимодействия молекул в ассоциатах сравнима с энергией разрыва

C–C связи, поэтому такой ассоциат ведет себя как молекула большого размера. Считается, что нефтяная ассоциативная комбинация (или ССЕ) сферически-симметричной формы состоит из ядра парамагнитных молекул (радикалов) с большими потенциальными энергиями взаимодействия и оболочек различных диамагнитных молекул, располагающихся от ядра к периферии в соответствии с уменьшением их взаимных потенциалов. Следовательно, вокруг парамагнитного ядра послойно группируются ароматические, наftenовые и парафиновые углеводороды. Гетероатомные соединения как ароматического, так и неароматического рядов могут располагаться в различных слоях, начиная с первого, поскольку гетероатомные π -связанные диамагнитные молекулы обладают наименьшей энергией возбуждения (перехода) в триплетное состояние и легко вступают в гомолитические реакции [118], т.е. являются спин-поляризованными молекулами и потенциальным источником образования радикалов.

В дальнейших работах по новому научному направлению [2, 6, 11, 12, 119–122] установлено, что нефтеподобные системы являются термодинамически подвижными системами, в которых непрерывно осуществляются гомолитические переходы (диамагнитных молекул в парамагнитные и обратно), и что именно парамагнитные молекулы и гомолитические процессы вызывают переорганизацию надмолекулярных структур НДС, т.е. определяют поведение системы в целом. Это привело к пониманию равновесной динамики коллоидного состояния таких сложных объектов, в частности условий образования, стабилизации радикалов и их рекомбинации в НДС при изменении внешних условий.

В литературе накопилось большое количество экспериментальных данных, связанных со способностью нефтяных систем изменять свою внутреннюю организацию под воздействием внешних факторов [123–126] и с течением времени [103, 127–129]. С точки зрения теории растянутого во времени равновесия, указанные факты довольно логичны с позиций физикохимии обратимых диамагнитных-парамагнитных переходов молекул сложной смеси. Как следствие этих свойств нефтяных систем, при исследовании их физико-химическими и инструментальными методами обнаруживается невоспроизводимость результатов и неадекватность группового состава при разделении НДС на различные высокомолекулярные компоненты. Для получения достоверных экспериментальных данных необходима совокупность специальных приемов (эталонирования, учета гомолитических переходов, учета при исследовании всех молекул системы, а не только ее части, и т.д.).

В рамках физикохимии парамагнитных молекул дисперсий нефтеподобных систем обращают на себя внимание понятия "самоорганизующиеся структуры" и "самопроизвольные" процессы агрегирования и диспергирования элементов "самоорганизующихся структур" в НДС [130, 131], введенные в работе Мухаметзянова с соавторами [132], в которой получено доказательство изменения парамагнетизма (его увеличения от периферии к ядру) для парамагнитных агрегатов в НДС на основании математических расчетов фрактальных систем. Представление о роли парамагнетиков в самоорганизующихся нефтяных структу-

рах (сложных структурных единицах, ассоциативных комбинациях, фракталах) развивают исследования [3, 133, 134] по регулированию состава экстракта ароматических углеводородов системой двух растворителей путем целенаправленного воздействия на ассоциативную комбинацию через показатель парамагнетизма.

Таким образом, наличие в САВ различных гетероатомных соединений и комплексов металлов, отсутствие единого методологического подхода к изучению таких многокомпонентных систем, а также отсутствие прямых методов исследования межмолекулярных взаимодействий предопределило появление различных взглядов на их природу в нефтеподобных системах и их равноправное, хотя и зачастую неправомерное использование. В частности, можно отметить объяснение формирования макрочастиц за счет:

- водородных связей (в нефтеподобных системах очень мало молекул с большим дипольным моментом и с высокой электронной плотностью);
- кислотно-основных взаимодействий (кислотная и основная функции в нефтеподобных системах практически отсутствуют, что подтверждают эксперименты по их электрофорезу. Такие функции нефтяных систем при разделении соответствуют кислотно-основным функциям разделяющих веществ, производящих зарядовую поляризацию спин-поляризованных молекул нефтяной системы, причем знак заряда обычно безразличен, так что одни и те же вещества выделяются на различно заряженных полюсах электролитических устройств или на различных функциональных группировках разделяющих веществ);
- донорно-акцепторных, или координационных, взаимодействий (в нефтеподобных системах электрон не отдается и не присоединяется в электростатическом смысле, но осуществляется перекрывание орбиталей. Налицо терминологическое недоразумение. Такое взаимодействие имеет квантово-механическую основу);
- диполь-дипольных взаимодействий (в публикациях практически никогда не указывается, какие диполи работают — зарядовые, квантовые спиновые или магнитные. Последние являются следствием квантовых и соответствующих мультипольных взаимодействий);
- π -комплексных взаимодействий (т.е. таких, в которых π -сопряженные соединения крупного размера, альтернантного ароматического типа, например в виде листов графитовой структуры, соединяются при перекрывании соответствующих орбиталей с образованием слабой связи. Индивидуальные высококонденсированные ароматические соединения не дают осадков при растворении их легкими насыщенными углеводородами. Кроме того, ароматичность САВ явно недостаточна для образования подобных связей. Следует отметить, что эти связи имеют квантовый характер);

- металлокомплексных взаимодействий (связей, удерживающих комплексообразователь в поле лигандов; связи имеют квантовый характер и обычно соответствуют обменным взаимодействиям);
- обменных взаимодействий (квантовых, которым соответствуют взаимодействия между радикалами и спин-поляризованными молекулами. Такие взаимодействия наиболее распространены в нефтеподобных системах).

Рассмотрев различные концепции о природе дисперсий в нефтеподобных системах, можно заключить, что несмотря на многообразие точек зрения на природу САВ, именно условия образования, существования и разрушения ССЕ (ассоциата, мицеллы, фрактала) нефтеподобной системы оказывают решающее влияние на процессы растворения, экстракции, термодеструкции компонентов нефтяных остатков, а также предопределяют структуру и физико-химические свойства конечных продуктов. В этом плане ни одно из известных теоретических воззрений не может конкурировать по результативности и научной предсказательности с концепцией парамагнитной природы дисперсий в нефтеподобных системах в рамках физической химии равновесных диамагнитно-парамагнитных переходов в НДС.

1.2. Критические замечания по применению физических и инструментальных методов в исследовании НДС

Как уже упоминалось выше, исследование НДС встречается со многими недоразумениями, большое количество которых вряд ли можно отнести к случайным. Самыми первыми были встречены исследователями недоразумения в масс-спектрометрии. В масс-спектрах нефтяных систем, асфальтенов, смол и даже индивидуальных органических соединений всегда поражало количество ионов малой массы, не уменьшавшееся при снижении энергии ионизирующих электронов. Этот факт обычно не мог быть объяснен наличием в смеси низкомолекулярных компонентов. Средние молекулярные массы смолисто-асфальтовых веществ никогда не получались в масс-спектрометрии столь большими, как в криоскопии и эбулиоскопии. В литературе такие сведения публиковались нередко, и все это наводило на мысль об ассоциативно-коллоидном строении НДС.

Неясным в подобных исследованиях оставалось происхождение коллоидов. Ссылки на “водородные связи” и на “донорно-акцепторные взаимодействия” выглядели несерьезными, потому что прочность водных коллоидов всегда бывала меньшей, нежели нефтяных. Последнее доказывалось, например, экстраполяцией к нулевой концентрации данных криоскопических и эбулиоскопических исследований асфальтеновых образцов, где средние молекулярные массы получались различными в разных растворителях, что свидетельствовало о неполном растворении коллоидных частиц в примененных растворителях. Неполное растворение наблюдалось даже в таком “сверхрастворителе” (заметим, неполярном!), как сероуглерод. Какие же из представленной гаммы

молекулярно-массовых распределений следовало считать истинными или более близкими к истине?

А между тем многими исследователями приводятся данные по молекулярным массам без указаний на способ их получения.

Рентгеноструктурные исследования, начатые Йеном и приведшие в конце концов к широко применяемой методике интегрального структурного анализа (ИСА), всегда указывали на наличие в асфальтовых системах аморфной фазы и признаков кристаллической фазы, относимой учеными к графитоподобным структурам. Последний факт послужил основой идеологии plate to plate. Однако надежная информация по пачечным структурам принадлежала лишь образцам, прошедшим интенсивную термообработку (кокса, сажам и т.д.). Никто не задался целью проанализировать вопрос о количестве пачечных структур в нефтяных асфальтах. В то же время по самым оптимистическим оценкам количество пачечных структур в асфальтах сырых нефтей не превышает 6 %. Ожидание же их присутствия в смолах и самих нефтях – чистое недоразумение, поскольку процент асфальтенов в нефтях сам по себе достаточно низок.

Начало развития методики ИСА связано с уверенностью ученых в пачечном строении нефтяных асфальтенов и с возможностями привлечения данных ИК-спектроскопии, но в дальнейшем широкое распространение получил метод ЯМР. Большое недоумение вызвала исчезающе малая интенсивность спектров асфальтенов, а для некоторых образцов – полное их отсутствие. Причины неудач обычно списывали на интенсивные (!) межмолекулярные взаимодействия. Но все же, когда удавалось получить спектр, его использовали для расчетной процедуры ИСА-методики, не интересуясь вообще, имеются ли в данном образце пачечные структуры, и ошибочно полагая, что асфальтены целиком состоят из них. Многие идут еще дальше по дороге недоразумений: они подвергают ИСА-анализу нефти и смолы, считая, что последние построены по принципу plate to plate, а на самом деле просто преобразуют цифровой спектральный материал в цифровой же, но сомнительной достоверности. Все это – сплошная цепь недоразумений, которая ведет в тупик.

Межмолекулярные взаимодействия, часто упоминаемые в данном разделе, конечно, играют решающую роль во всех таких несоответствиях. Различные экспериментальные результаты не могли быть связаны на основании моделей коллоидных структур, построенных на идеологии электролитической диссоциации с образованием кратных электрических сфер. Как уже упоминалось [33], электрофорез нефтяных систем выглядит по меньшей мере странным и никак не вписывается в теорию электролитической диссоциации. Межмолекулярными взаимодействиями обусловлены и недоразумения в широко развитой практике исследования полярных – кислых и основных – компонентов нефтей. Начиная с широко известных работ Шахпаронова [135] по изучению диэлектрической проницаемости, большинство попыток такого рода показало их полную бесперспективность для нефтяных систем, поскольку диэлектрическая проницаемость всех нефтяных образцов, включая асфальте-

ны, не превышала 3. Уже это свидетельствовало об амфотерности нефтяных соединений в смысле их кислотно-основных свойств и, мягко говоря, о неинформативности подобных исследований. Здесь не могло быть положительных результатов использование "особо полярных" растворителей, индивидуальная селективность последних всегда желала иметь гораздо более высокие показатели. Долгий период исследований по принципу проб и ошибок не привел к существенным результатам, и вряд ли можно надеяться на успех при дальнейшем его применении.

В литературе 80-х годов с использованием указанных выше предпосылок концентрация парамагнитных частиц оценивается как один неспаренный электрон на 100 молекул асфальтеновой системы (при этом, разумеется, асфальтены считаются высокомолекулярными соединениями, с массой, определенной по закону Рауля). Ни в одной из работ подобного типа не применяется серьезный метод эталонирования, и столь малое количество радикалов, конечно, никак не могло заинтересовать исследователей и придать неспаренным электронам сколь-нибудь важное значение в нефтяных системах. Однако более серьезный подход к этому вопросу показал, что парамагнетизм нефтяных систем много выше, чем казалось, и не только в асфальтах, но даже в сырых нефтях концентрация парамагнитных частиц иногда приближается к числу Авогадро. Последнее свидетельствует о важной роли неспаренных электронов в нефтяных системах и необходимости глубокого подхода к причинам их присутствия, локализации в осадках с тривиальным названием "асфальтены", их лабильности и переменного количества в нефтяных системах и, наконец, к пересмотру природы диссоциативной системы – нефти, отличной от природы диссоциативной системы – воды.

В заключение можно констатировать: вся цепь недоразумений при исследовании нефтеподобных систем снимается, если прийти к пониманию того, что нефтяная система диссоциирует на радикалы, а не ионы, полярность молекул нефтяной системы обусловлена не зарядовым дипольным, а спиновым дипольным моментом, и основным типом внутри- и межмолекулярных взаимодействий в нефтяной системе является обменный, а не зарядовый.

Следующая глава посвящена квантово-механическим предпосылкам, позволяющим применить такой подход к нефтеподобным системам и в значительной мере объяснить указанные затруднения при исследовании, разведке, добыче, транспортировке, переработке и утилизации нефтеподобных систем.

Список литературы

1. Сергеев С.Р., Тимов Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные углеводородные соединения нефти. – М.: Наука, 1979. – 269 с.
2. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Парамагнетизм нефтяных дисперсных систем и природа асфальтенов. – Томск, 1986. – 29 с. – (Препр. / АН СССР, Сиб. отд.-ние. Ин-т химии нефти; № 38).

3. Красногорская Н.Н., Габдикеева А.Р., Грушевенко А.Э., Хлесткин Р.Н. Экстракция средних нефтяных фракций. – М.: Химия, 1989. – 71 с.
4. Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. – 226 с.
5. Камьянов В.Ф. Исследование в области химии высокомолекулярных соединений нефти // Проблемы и достижения в исследовании нефти. – Томск: ИХН СО РАН, 1990. – С. 65-99.
6. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н., Шепеленко С.Д., Мартынова В.А. Квантово-механические предпосылки возникновения и существования смолисто-асфальтеновых веществ в нефтеподобных объектах. – Томск: ИХН СО РАН, 1990. – С. 100-118.
7. Стригунский В.П. Особенности ЭПР-спектроскопии природных высокомолекулярных соединений // ХТТ. – 1981. – № 5. – С. 21-27.
8. Туманин Б.П., Артемьев В.Ю. О применении метода ЭПР для исследования нефтяных дисперсных систем // Изв. вузов. Нефть и газ. – 1983. – № 2. – С. 37-38.
9. Железко Е.П., Печеный Б.Г. О кинетике образования и рекомбинации свободных радикалов в битумах // Тр. СоюздорНИИ. – Балашиха, Моск. обл., 1970. – Вып. 46. – С. 137-142.
10. Унгер Ф.Г. Масс- и радиоспектральное исследование группового состава и надмолекулярной структуры нефтей и нефтепродуктов: Дис. ... д-ра хим. наук. – М., 1984. – 413 с.
11. Unger F.G., Andrejeva L.N. Grundlegende Aspekte der Chemie der Erdoele. Natur der Harze und Asphaltene // Erdoel und Kohle Erdgas Petrochemie. – 1994. – N 1. – S. 18-23.
12. Красногорская Н.Н., Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. и др. Модель сложной структурной единицы в конденсированных средах // ХТТМ. – 1987. – № 5. – С. 35-36.
13. Унгер Ф.Г., Красногорская Н.Н., Андреева Л.Н. Механизм растворения нефтяных дисперсных систем в условиях гомолитических процессов. – Томск, 1987. – 35 с. – (Препр. / АН СССР, Сиб.отд-ние. Ин-т химии нефти; № 12).
14. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. – 172 с.
15. Посадов И.А., Поконова Ю.В. Структура нефтяных асфальтенов. – Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1977. – 76 с.
16. Сюняев З.И. Химия нефти. – Л.: Химия, 1984. – 359 с.
17. Speight I.G., Long R.B., Trowbridge T.D. Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks // Fuel. – 1984. – Vol. 63, N 5. – P. 616-620.
18. Acevedo S., Mender B., Rojas., Layrisse I. Asphaltenes and resins from the Orinoco basin // Fuel. – 1985. – Vol. 64, N 12. – P. 1741-1747.
19. Reynolds J.G., Biggs W.R. Effects of asphaltene precipitation and reprecipitation on the metal-containing compounds in heavy residua // Fuel Sci. and Technol. Int. – 1986. – Vol. 4, N 6. – P. 779-798.
20. Reynolds J.G., Biggs W.R. Effects of asphaltene precipitation and modified D2007 separation on the molecular size of vanadium- and nickelcompounds in heavy residua // Ibid. – P. 749-777.
21. Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.Н. Гетероатомные компоненты нефтей. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1983. – 238 с.
22. Хохлова Г.П., Плюснин А.Н., Крижев Ю.Г. Комплексообразование асфальтенов нефти с кислотами Льюиса // Нефтехимия. – 1978. – Т. 8, № 3. – С. 439-443.
23. Плюснин А.Н. Комплексообразование гетероатомных компонентов нефти с галогенидами металлов // Там же. – 1985. – Т. 25, № 3. – С. 417-425.
24. Nellensteyn F.I. Asphalt // Colloid chemistri. – 1931. – Vol. 3. – P. 535-544.
25. Nellensteyn F.I. Radical reaction // J. of Inst. of Petroleum. – 1946. – Vol. 32, N 273. – P. 582-586.
26. Gomberg M. Ueber die Darstellung des Triphenylchlormethanes // Ber. Dt. Chem. Ges. – 1900. – Bd. 3. – S. 3144-3149.
27. Пиментел Г., Спратли Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь. – М.: Мир, 1973. – 331 с.
28. Пальм В.А. Введение в теоретическую органическую химию. – М.: Высш. шк., 1974. – 446 с.
29. Хабердигц В. Строение материи и химическая связь. – М.: Мир, 1974. – 269 с.
30. Pfeiffer I.P., Saal R.N.I. Asphaltic bitumen as colloid system // J. Phys. Chem. – 1940. – Vol. 44, N 2. – P. 139-149.
31. Speight I.G., Long R.B. Spectroscopy and Asphaltene structure // Atomic and Nucl. Meth. Fossil Energy Res: Proc. Amer. Nucl. Soc. Conf., Mayager, 1-4 Dec, 1980. – L. – 1982. – N 9. – P. 295-321.
32. Brian I. Sur queqnes facteurs influencant la formation de certains depots (paraffines, asphaltenes) dans les installations de production // Rev. Insnt. Franc. Petrole. Ann. Combust. Liquides. – 1963. – Vol. 18. – P. 1-16.
33. Eldib I.A. The solvation, ionic and electrophoretic properties of colloidal asphaltenes in petroleum // A. C. S. Ri. Pet. Chem. – 1962. – Vol. 7, N 1. – P. 31-41.
34. Bodussynski M. Scaol chemiery asfaltenow i zywic, orarich funkcja w makrostruktuzie asfaltow naftowych // Nafta (PRL). – 1977. – Vol. 33, N 9. – P. 305-312.
35. Витерспун П.А., Виннифорд Р.С. Асфальтовые компоненты нефти. – М.: Недра, 1970. – С. 244-278.
36. Neuman H.I. Bitumen – neu Erkenntnisse uber Aufbau and Eigenschaften // Erdoel und Kohle Erdgas – Petrochemie Brennstoff Chemie. – 1981. – Bd. 34, N 8. – P. 336-342.
37. Neuman H.I., Pahimian I. Tber die kolloidchemie des Bitumens // Bitumen. – 1973. – Bd. 35, N 1. – S. 1-5.
38. Ignasiak T.M., Kotlyar., Longstaffe F.I. et al. Separation and characterization of clay from Atabasca asphaltene // Fuel. – 1983. – Vol. 62, N 3. – P. 353-362.
39. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти. – М.: Гостоптехиздат, 1959. – 412 с.
40. Mc.Kays., Amend P.S. et al. Petroleum asphaltenes: chemistry and composition // Anal. Chem. of Liquid Fuel Sources: Far Sanda, Oil Shale Coal and Petroleym Symp. 173-rd meet Amer. Chem Soc. – New Orlean LA, 1977. – P. 128-142.
41. Кузеев И.Р., Хайрудинов И.Р., Силенверетов М.Н. и др. Образование углеродистых веществ при термоллизе нефтяных остатков // ХТТ. – 1991. – № 4. – С. 66-70.
42. Розенталь Д.А., Посадов И.А. и др. Методы определения и расчета структурных параметров фракций тяжелых нефтяных остатков. – Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1981. – 84 с.
43. Dikie I.P., Yen T.F. Macrostructures of the Asphaltic fractions by various Instrumental Methods // Anal. Chem. – 1967. – Vol. 39, N 14. – P. 1847-1852.
44. Силенверетов М.Н., Сидоренко А.П., Панова Г.Н. Метод оценки степени ассоциации молекул в нефтяных системах // ХТТМ. – 1986. – № 10. – С. 37-38.
45. Al M.F., Sakem M. Asphaltene in saudi Arabian heavy crude oil solubility and molecular weights in hidrocarbon solvents // Fuel Sci. Tech. Int. L. – 1988. – Vol. 6, N 5. – P. 511-556.
46. Sijid Nusain, Reddy P.J, Rao R. Nageswara. Modified comuter assisted molecular structure constraction for coal and crude derived compounds // Fuel. – 1989. – Vol. 68, N 4. – P. 436-439.
47. Strom D.A., DeCanio S.I., Detar M.M., Nero V.P. Upper bound on namber average molecular weight of asphaltenes // Ibid. – 1980. – Vol. 69, N 6. – P. 735-738.
48. Галыперин И.М., Парфенова Н.М. Исследование нефтяных асфальтенов методом криоскопии в нафталине // Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук. – 1990. – № 3. – С. 83-86.
49. Waller P.R., Williams A., Bartle K.D. The structural nature and solubility of residual fuel oil fractions // Fuel. – 1989. – Vol. 68, N 4. – P. 520-526.
50. Спейт Д., Поконова Ю.В. Структура и химические свойства асфальтенов // Нефтехимия. – 1982. – Т. 22, № 1. – С. 3-20.
51. Сдобинев Е.И., Гуцамок В.Г., Якименко Э.А. Об определении молекулярного веса асфальтеновых веществ криоскопическим методом // ХТТМ. – 1964. – № 10. – С. 66-69.
52. Moschopedis S.E., Fruer I.F., Speight I.G. Investigation of asphaltene molecular weights // Fuel. – 1976. – Vol. 55, N 3. – P. 227-232.
53. Speight I.G., Moschopedis S.E. Asphaltene molecular weights by a crioscopic method // Fuel. – 1977. – Vol. 56, N 3. – P. 344-345.
54. Ратовская А.А. К вопросу определения молекулярного веса асфальтенов термозлектрическим методом // ХТТМ. – 1968. – № 10. – С. 58-61.

55. Рогачева О.В., Гимаев Р.Н., Губайдуллин В.З. Сравнительное исследование растворимости нефтяных асфальтенов // Изв. вузов. Нефть и газ. – 1986. – № 4. – С. 58-61.
56. Long I., Vavreka P. Standardization of VPO asphaltene molecular weight // Fuel. – 1981. – Vol. 60, N 12. – P. 1176-1177.
57. Eckert G.W., Weetman B. Mean molecular weights of asphalts and their constituents // Ind. Eng. Chem. – 1947. – Vol. 143, N 11. – P. 1512-1516.
58. Марушшин А.Б., Гимаев Р.Н., Хабибуллин А.А. Моделированный метод определения молекулярных масс тяжелых нефтяных остатков // Изв. вузов. Нефть и газ. – 1979. – № 7. – С. 31-33.
59. Гимаев Р.Н., Марушшин А.Б. Методика определения молекулярной массы тяжелых ароматизированных нефтяных остатков. – Уфа.: Уфим. нефт. ин-т, 1980. – 40 с.
60. Талалаев Е.И., Танимова Б.А., Сергеев С.Р. Гель-проникающая хроматография в сочетании с ультрафиолетовым детектированием – эффективный метод исследования нефтяных асфальтенов // Изв. АН СССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук. – 1983. – № 1. – С. 67-71.
61. Сюняев З.И. Физико-химическая механика нефтей и основы интенсификации процессов их переработки: Учеб. пос. – М.: МИНХ и ГПИ им. И.М. Губкина, 1979. – С. 93.
62. Сюняев З.И. Нефтяной углерод. – М.: Химия, 1980. – 270 с.
63. Сюняев З.И., Сафина Р.З. Общие закономерности физико-химической технологии нефти // ХТТМ. – 1988. – № 7. – С. 5-8.
64. Сюняев Р.З. Структурно-механическая прочность и устойчивость нефтяных дисперсных систем // Там же. – 1980. – № 6. – С. 41-42.
65. Марушшин А.Б., Курочкин А.К., Гимаев Р.Н. Метод оценки кинетической устойчивости нефтяных дисперсных систем // Там же. – 1987. – № 6. – С. 11-12.
66. Рогачева О.В., Давыдов Т.Д., Гимаев Р.Н. Особенности формирования надмолекулярных структур и фазовые превращения асфальтенов и карбенов в нефтяных дисперсных системах // Тез. докл. Междунар. конф. по химии нефти, 1-4 окт. 1991. – Томск, 1991. – С. 313-314.
67. Фуке Г.И. Исследования в области поверхностных сил. – М.: Наука, 1964. – 176 с.
68. Мархасин И.Л. Физико-химическая механика нефтяного пласта. – М.: Недра, 1977. – 214 с.
69. Дерягин Б.В. О расклинивающих давлениях некоторых дисперсных фаз // Исследования в области поверхностных сил. – М.: Наука, 1964. – С. 173.
70. Завойский Е.К. Электронный парамагнитный резонанс // J. Phys. – 1945. – Vol. 9, N 3.
71. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение ЭПР в химии. – Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962. – 240 с.
72. Герсон Ф. Спектроскопия ЭПР высокого разрешения. – М.: Мир, 1973. – 212 с.
73. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. – М.: Наука, 1972. – 672 с.
74. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. – М.: Мир, 1970. – 557 с.
75. Кука Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов. – М.: Мир, 1970. – 217 с.
76. Гарифьянов И.С., Козырев Б.М. Парамагнитный резонанс в антраците и других углеродистых веществах // ЖЭТФ. – 1956. – Т. 30, № 2. – С. 255-263.
77. Gutowsky H.S. Carbonaceous free radicals in crude petroleum // J. Chem. Phys. – 1958. – N 28. – P. 744-745.
78. O'Reilly D.E. Paramagnetic resonance of vanadyl etioporphyrin // Ibid. – 1959. – N 29. – P. 1-118.
79. Максютин Ю.К., Камьянов В.Ф., Аксенов В.С. Структурно-групповой анализ нефтяных фракций с использованием данных спектроскопии ПМР. – Томск, 1982. – 69 с. – (Препр. / АН СССР, Сиб. отд-ние. Ин-т химии нефти; № 11).
80. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Особенности применения новой расчетной схемы структурно-группового анализа компонентов нефти // Нефтехимия. – 1984. – Т. 24, № 4. – С. 460-468.
81. Огородников В.Д., Тишкина О.А., Максютин Ю.К. Применение лантанидных сдвигающих реагентов к анализу гетероатомных нефтяных концентратов // Совершенствование методов анализа нефтей. – Томск: ИХН СО РАН, 1983. – С. 148-164.
82. Огородников В.Д. ЯМР-спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей // Инструментальные методы исследования нефти. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1987. – С. 49-67.
83. Камьянов В.Ф., Огородников В.Д. и др. Асфальтены джафардинской нефти // Нефтехимия. – 1990. – Т. 30, № 1. – С. 3-8.
84. Огородников В.Д. ЯМР-спектроскопия в исследовании химического состава нефтей // Тез. докл. Междунар. конф. по химии нефти, 1-4 окт. 1991. – Томск, 1991. – С. 70-71.
85. Калабин Г.А. и др. Количественная фурье-спектроскопия ЯМР в химии нефти // Нефтехимия. – 1986. – Т. 36, № 4. – С. 435-463.
86. Кушнарев Д.Ф. и др. Особенности регистрации спектров ЯМР ^1H асфальтенов // ХТТМ. – 1989. – № 3. – С. 27-31.
87. Кушнарев Д.Ф. Исследование состава нефтей и конденсатов юга Сибирской платформы методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C // Нефтехимия. – 1989. – Т. 29, № 4. – С. 435-443.
88. Yen T.F., Wu W.H., Chillingier E.V. A Study of the structure of petroleum asphaltenes and related substances by proton nuclear magnetic resonance // Energy Sources. – 1984. – Vol. 7, N 3. – P. 275-304.
89. Hirsch E., Altgelt K.H. Integral structural analysis. A method for the determination of average structural parameters of petroleum heavy ends // Anal. Chem. – 1970. – Vol. 42, N 10. – P. 1330-1339.
90. Speight I.G. Structural analysis of Athabasca asphaltenes by proton magnetic resonance spectroscopy // Fuel. – 1971. – Vol. 50, N 2. – P. 102-112.
91. Schwager P.A., Farmanian I.T., Kwan V.A., Weinberg Ven T. F. Characterization of the Microstructure and Macrostructure of oil-Derived asphaltenes by Nuclear Magnetic Resonance spectrometry and x-ray Diffraction // Anal. Chem. – 1983. – Vol. 55, N 1. – P. 42-45.
92. Dreeskamp H., Potempa T., Mueller A. Aspects of quantitative ^{13}C n.m.r.-spectroscopy of high boiling oil residues and coal tar pitches // Fuel. – 1989. – Vol. 68, N 8. – P. 972-977.
93. Sarowha S.L.S., Singh I.D. Compositional and structural studies of petroleum asphaltenes employing spectroscopic techniques // Fuel. – 1988. – Vol. 67, N 1. – P. 145-146.
94. Gray M.R., Choi I.H.K. et al. Structural group analysis of residuents from Athabasca bitumen // Fuel Sci. Technol. Int. – 1989. – Vol. 7, N 5-6. – P. 599-610.
95. Yen T.F. Structure of petroleum asphaltene and its significance // Energy Sources. – 1974. – Vol. 7, N 6. – P. 447-456.
96. Садехи К., Садехи М.А., Чилингарян Д.В., Йен Т.Ф. Извлечение битуминозных песков с помощью ультразвука и силиката натрия // ХТТМ. – 1988. – Т. 8. – С. 24-28.
97. Yen T.F., Young D.K. Spin excitations of bitumens // Carbon. – 1973. – Vol. 11. – P. 33-41.
98. Андреева Л.Н., Кадычагов П.Б., Туров Ю.П., Кухаренко О.А., Унгер Ф.Г. Инструментальные методы исследования нефтяных дисперсных систем. – Томск, 1990. – 37 с. – (Препр. / АН СССР, Сиб. отд-ние. Ин-т химии нефти; № 15).
99. Зайцева С.А., Ахметов М.М., Бытмирова Т.Г. и др. Исследование закономерностей изменения структуры нефтяных коксов, полученных из различных видов сырья рентгеноструктурным методом // Исследование остаточных продуктов нефтепереработки. – М.: ЦНИИТнефтехим, 1977. – С. 107-113.
100. Дергалова Т.А., Ануфриенко В.Ф. и др. Некоторые аспекты физико-химии пековых мезофазных структур. – Новосибирск, 1989. – 36 с. – (Препр. / АН СССР, Сиб. отд-ние. Ин-т неорг. химии, Ин-т катализа; № 9).
101. Унгер Ф.Г. О парамагнитных свойствах и структуре нефтей и остатков с различным содержанием серы // Тез. докл. 15-й науч. конф. "Химия и технология органических соединений серы и сернистых нефтей". – Уфа, 1979. – С. 26.
102. Унгер Ф.Г., Варфоломеев Д.Ф., Быстров А.И. Применение ЭВМ для расчета зависимости энергии системы частиц, находящихся в основном и возбужденном состояниях от их взаимного расположения // Тез. докл. 4-й Междунар. конф. по применению ЭВМ в химии и химич. образовании, 19-25 июня 1978 г. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1978. – Докл. 5-45.
103. Унгер Ф.Г. Роль парамагнетизма в образовании структуры нефтей и нефтяных остатков // Исследование состава и структуры тяжелых нефтепродуктов. – М.: ЦНИИТнефтехим, 1982. – С. 151-167.

104. Унгер Ф.Г., Бородин Л.В. Исследование парамагнетизма остатков во времени // Исследование состава и структуры тяжелых нефтепродуктов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. – С. 52-63.
105. Унгер Ф.Г., Яруллин К.С., Гордеев В.И. Исследование природы асфальтовых надмолекулярных образований на примере остатков западно-сибирских и других товарных нефтей // Тез. докл. 4-й Респ. науч.-техн. конф. "Проблемы глубокой переработки остатков сернистых и высокосернистых нефтей." – Уфа, 1982. – С. 47-40.
106. Унгер Ф.Г., Варфоломеев Д.Ф., Андреева Л.Н., Гордеев В.И. Применение метода ЭПР к анализу парамагнетизма в нефтях и нефтепродуктах // Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. – М.: Наука, 1985. – С. 181-197.
107. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н., Гордеев В.И., Кавышев А.Г. Исследование причин нестабильности жидких продуктов коксования // Исследования в области производства нефтяного кокса. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. – С. 122-131.
108. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н., Челюков Ю.В. и др. О роли свободных радикалов и других парамагнитных молекул в образовании нефтяных дисперсных систем // Тез. докл. совещания по высокомолекулярным соединениям нефти, 1985 г. – Томск: ИХН СО РАН, 1985. – С. 99-100.
109. Уотерс У. Химия свободных радикалов. – М.: Изд-во иностр. лит., 1948. – 320 с.
110. Уонллинг Ч. Свободные радикалы. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960. – 531 с.
111. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. – М.: Химия, 1973. – 408 с.
112. Нонхибел Д., Уолтон Дж. Химия стабильных радикалов. – М.: Мир, 1977. – 606 с.
113. Пармон В.Н., Кокорин А.И., Жидомиров Г.М. Стабильные бирадикалы. – М.: Наука, 1980. – 239 с.
114. Розанцев Э.Г. Стабильные иминоксильные радикалы. – М.: Химия, 1970. – 198 с.
115. Жидомиров Г.М., Счастлив П.В., Чувилькин Н.Д. Квантово-химические расчеты магнитнорезонансных параметров. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1978. – 363 с.
116. Бучаченко А.Л. Комплексы радикалов и молекулярного кислорода с органическими молекулами. – М.: Наука, 1984. – 157 с.
117. Девис Д., Перрет М. Свободные радикалы в органическом синтезе. – М.: Мир, 1980. – 205 с.
118. Хеддинг П. Прикладная квантовая химия. – М.: Мир, 1977. – 595 с.
119. Унгер Ф.Г., Красногорская Н.Н., Андреева Л.Н. Роль парамагнитных молекул в межмолекулярных взаимодействиях нефтяных дисперсных систем. – Томск, 1987. – 46 с. – (Препр. / АН СССР, Сиб. отд-ние. Ин-т химии нефти; № 11).
120. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Изменение структуры нефтяных дисперсных систем в различных условиях. – Томск, 1987. – 39 с. – (Препр. / АН СССР, Сиб. отд-ние. Ин-т химии нефти; № 19).
121. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н., Мартынова В.А. Некоторые теоретические аспекты природы органических и неорганических вяжущих. 1. Природа коллоидной структуры битумных систем // Изв. вузов. Строительство. – 1994. – № 12. – С. 57-59.
122. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н., Александрова С.Я. Некоторые теоретические аспекты природы органических и неорганических вяжущих. 2. Диссоциация и процессы образования ассоциативных комбинаций // Там же. – 1995. – № 3.
123. Апостолов С.А. Структура коллоидных частиц нефтяных смол и асфальтенов // Нефтехимия. – 1988. – Т. 28, № 3. – С. 416-420.
124. Колесников С.И., Туманян Б.П., Сюняев З.И. и др. Калориметрическое изучение фазовых переходов асфальтено-ароматических смесей, наполненных трикозаном // Журн. прикл. химии. – 1989. – Т. 62, № 6. – С. 1347-1351.
125. Burke N.E., Hobbs R.E., Kashou S.F. Measurement and modeling of Asphaltene precipitation // Carbon. – 1990. – N 11. – P. 1440-1446.
126. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н., Кухаренко О.А. и др. Перестройка структуры нефтяных систем в условиях гомолитических процессов // Тез. докл. науч.-техн. конф. "Проблемы синергетики". – Уфа: Уфим. нефт. ин-т, 1989. – С. 102.
127. Чернышова Е.А., Степанов А.А. Изменение физико-химических свойств нефтей и их смесей во времени. – М.: Ин-т нефти и газа, 1989. – 7 с. – Деп. в ЦНИИТЭнефтехим 15.05.89, № 129-нх89.
128. Ступак С.В., Гуреев А.А., Кононов В.Н. Фазовые переходы в битуме при старении в асфальтобетоне // ХТТМ. – 1989. – № 1. – С. 36-37.
129. Алисимов М.А., Дмитриева И.А., Крушина А.А. и др. Ассоциация и фазообразование в растворах асфальтенов // ХТТМ. – 1988. – № 8. – С. 34-36.
130. Чернышова Е.А. Самоорганизация нефтяных структур во времени при смешении нефтей // Тез. докл. науч.-техн. конф. "Проблемы синергетики". – Уфа: Уфим. нефт. ин-т, 1989. – С. 104.
131. Сюняев З.И. Самоорганизующиеся структуры в нефтяных системах // Там же. – С. 94.
132. Мухаметзянов И.З., Хафизов Ф.Ш., Кузеев И.Р. Фрактальная модель конденсированных нефтяных систем // Там же. – С. 60.
133. Красногорская Н.Н. Механизм растворения в нефтяных дисперсных системах двумя растворителями // Там же. – С. 107.
134. Красногорская Н.Н. Зависимость парамагнитных свойств продуктов экстракционного разделения углеводородных фракций от структуры растворителя // Тез. докл. Всесоюз. конф. по химии нефти. – Томск, 1988. – С. 232.
135. Шахпоронов М.И. Введение в современную теорию растворов. – М.: Высш. шк., 1976. – 295 с.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ПАРАМАГНИТНОЙ ПРИРОДЫ ДИСПЕРСИЙ В СЛОЖНОЙ СМЕСИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ТИПА НЕФТИ

В литературе термин “обменные” (взаимодействия) появился в связи с пионерской серией работ Гайтлера – Лондона, идея которых заключалась в применении принципов тождественности и неопределенности к электронам, участвующим во взаимодействиях атомов в молекуле. Затем был открыт спин. Однако до сих пор взаимодействие антипараллельных и параллельных спинов трактуется как некий “функциональный каприз”, имеющий “зарядово-электронное” происхождение. Очень редко встречаются публикации, подвергающие критическому рассмотрению такой подход, поскольку представление электрона в форме веретена не согласуется с теорией относительности. Словом, спиновые взаимодействия “силовыми” не считаются. В то же время существует основанная на специальной теории относительности (С-симметрия) теория профессора Родимова, которая постулирует электрон как веретено и чисто квантовые взаимодействия незарядового характера [1]. Кроме того, из этой теории очевидно, что недоразумения, связанные, в частности с обменными взаимодействиями, являются следствием *вероятностной* квантовой механики. Обе теории описывают взаимодействия частиц, содержащих в орбиталях неспаренные электроны. Энергии таких взаимодействий зачастую значительно превышают энергии взаимодействия чисто электростатического происхождения (для молекулы водорода примерно в 20 раз [2]). В связи с этим уместно упомянуть подход академика Фока, который в рамках вероятностной квантовой механики разделил кулоновские и обменные взаимодействия (оператор Фока – “фокиан”).

В настоящей главе мы покажем, что вероятностная теория восполняет теоретические пробелы и ликвидирует большинство недоразумений, широко распространенных в исследовании сложных смесей органических соединений, одной из которых является нефть, обосновывает парамагнитную природу их коллоидной структуры и намечает рамки построения модели коллоидной частицы систем типа НДС. Заметим, что автоколебательная механика в значительной степени укрепляет эти выводы.

В первом разделе главы рассмотрены потенциалы парных взаимодействий спинсодержащих частиц между собой, со спин-поляризованными

ними частицами и с частицами, в которых отсутствуют как зарядовая, так и спиновая поляризации. Во втором разделе диссоциация и процессы образования ассоциативной комбинации анализируются с позиций квантовой химии, что позволяет моделировать конкретные ассоциативные комбинации.

2.1. Потенциалы парных взаимодействий радикалов, спин-поляризованных и нейтральных частиц

Рассмотрим основные квантово-механические аспекты поведения молекул нефтеподобных систем с точки зрения потенциальных энергий их взаимодействия.

Образование молекул из атомов и образование ассоциативных комбинаций молекул имеют в своей основе одни и те же причины — действие сил электростатического характера между зарядами и действие сил обменного характера между спинами. Ввиду малости гравитационные силы могут при этом не приниматься во внимание. Проще всего начать анализ с простейшего, на первый взгляд, примера.

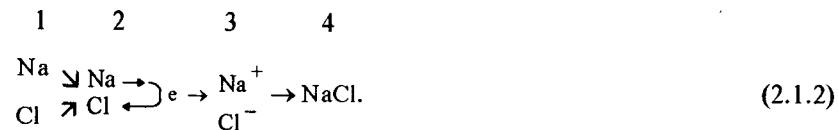
При образовании гетерополярной связи в реакции типа



могут быть выделены следующие конкретные элементарные акты: $\text{Na} - e = \text{Na}^+ + e$ (получаются натрий с электронной оболочкой неона и свободный электрон); $\text{Cl} + e = \text{Cl}^-$ (получается хлор с электронной оболочкой аргона).

Таким образом, возникает конфигурация двух ионов с оболочками неона и аргона, заряженных разноименно. Электростатические взаимодействия сближают эти ионы, в результате образуется хорошо известная молекула хлорида натрия. Такое взаимодействие (и связь) имеет ярко выраженный донорно-акцепторный характер. Система хорошо растворяется в воде. Подобные растворы обладают высокой степенью диссоциации на ионы.

Если возвратиться к реакции (2.1.1), то очевидно, что элементарные акты в ней отражены неполно. Следовало бы в актах реакцию записать так:



Данный способ написания реакции, видимо, более правильный. Но обращает на себя внимание, что для осуществления второго акта необходима энергия, которой неоткуда взяться, поскольку исходные частицы нейтральны. По законам электростатики нейтральные частицы не должны взаимодействовать, а при сближении из-за отталкивания электронов внешних оболочек они должны отталкиваться. Очевидно, что действует еще одна сила, которая не только заставляет сблизиться два

нейтральных атомов, но и способствует переходу электрона с нейтральной частицы на нейтральную. Согласно справочным данным, полученным с помощью термических и масс-спектральных исследований, потенциальная энергия, преодолеваемая при ионизации натрия, составляет 495 кДж/моль (5,138 эВ) [3]. Такая большая энергия в виде кинетической может присутствовать у некоторых молекул системы, если учитывать правую часть распределения молекул по энергиям, однако средняя энергия частиц будет соответствовать kT (k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура). Для термической ионизации необходима температура более десятка тысяч кельвинов. Такую энергию искать в скоростях движения частиц нереально.

При анализе причин образования гомеоплярной связи выясняется роль обменной энергии, обязанной своим происхождением неразличимости электронов и принципу Паули при заполнении орбиталей. Видимо, обменные акты и есть недостающее звено при взаимодействии нейтральных атомов натрия и хлора. В акте 1 нужно было указать, что каждый из атомов – радикал, и это заставило их притянуться, т.е. первичным актом взаимодействия послужила рекомбинация двух радикалов, несмотря на то, что результатом реакции является типичный гетеролит.

Основа существования гомолитов – молекул, атомы которых связаны гомеоплярными связями (т.е. связями, в которых участие зарядов минимально) – обменная энергия. Известно [4, 5], что органические молекулы могут в органических растворителях диссоциировать на радикалы (например, молекула гексафенилэтана диссоциирует на пару трифенилметильных радикалов при комнатной температуре в бензоле). Заметим, что энергия разрыва связи гексафенилэтана составляет 47,5 кДж/моль, что дает приблизительно 2%-ю концентрацию радикалов в таких условиях. Аналогичных данных в литературе достаточно [6].

Значительное разнообразие соединений различного типа в нефтеподобных системах и содержание в них большого количества молекул с неспаренным электроном свидетельствуют, что аналогично равновесной электролитической диссоциации электролитов (гетеролитов) в исследуемых нами гомолитах (смеси соединений с гомеоплярными связями между атомами) идут равновесные процессы диссоциации диамагнитных молекул на радикалы при энергиях, сравнимых с kT системы.

Рассмотрим, каковы потенциалы парных взаимодействий различных соединений, находящихся в нефтеподобных системах. Поскольку известно, что энергии гомеоплярных связей обладают насыщением, проверим, каковы знаки энергий при взаимодействии молекул, содержащих неспаренный электрон, с молекулами, содержащими π -систему (сопряженную или изолированную), и с молекулами, содержащими σ -систему.

π -системы образованы совокупностью P -орбиталей атомов. Поперечные размеры границ молекул с π -связями превышают 30 нм. Для молекулы бензола экспериментально обнаруживаются кольцевые токи по обе стороны плоскости молекулы, что свидетельствует о локализации π -электронов по три с каждой стороны молекулы. Исследуем вза-

имодействие двух систем – частицы с неспаренным электроном и частицы с π -электроном. Будем иметь в виду, что выбор π -электрона произволен. Расстояние между ними, как уже упоминалось, делает возможным их отдельное рассмотрение. Кроме того, будем учитывать, что нас интересует неспаренный электрон, точнее, та часть молекулы, которая фрагментарно содержит неспаренный электрон и долю положительной части заряда центра масс системы, компенсирующей заряд неспаренного электрона.

Если расстояние между центрами масс двух систем обозначим через R , а расстояние от электрона до центра масс – через r , то гамильтониан для полной энергии обобщенной "части" системы следующий:

$$\hat{H}(r_1, r_2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (2.1.3)$$

Здесь индексы a, b соответствуют двум взаимодействующим системам, а r_{12} – расстоянию между взаимодействующими электронами массой μ .

Уравнение Шредингера для определения волновой функции системы электронов Θ и энергии электронов E будет иметь вид

$$\hat{H}(r_1, r_2) \Theta = E \Theta. \quad (2.1.4)$$

При этом мы, вообще говоря, ищем потенциальную энергию

$$U_R = e^2/R + E_R, \quad (2.1.5)$$

где e^2/R – кулоновское взаимодействие центров масс систем, а E_R – энергия взаимодействия электронов, которую нам нужно определить:

$$E_R = -2E_0 + \epsilon_R. \quad (2.1.6)$$

Здесь первое слагаемое – суммарная энергия взаимодействия рассматриваемых частей систем, удаленных бесконечно, а второе – изменение энергии при сближении систем.

Заметим, что ход решения задачи точно соответствует таковому для потенциала парного взаимодействия двух атомов водорода при организации из них молекулы [7–10]. Наша задача ограничивается оценкой знака поправки для второго слагаемого (2.1.6), что может быть достигнуто в нулевом приближении.

Из гамильтониана (2.1.3) видно, что эта поправка может быть вычислена так:

$$W_{12} = -\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (2.1.7)$$

Остальная часть гамильтониана выражает полные энергии двух систем, удаленных на бесконечное расстояние. Будем считать сумму (2.1.7) пренебрежимо малой. Таким образом,

$$\hat{H} = \hat{H}_{a(1)} + \hat{H}_{b(2)} + W_{12}. \quad (2.1.8)$$

Отбросив W_{12} , имеем

$$[\hat{H}_{a(1)} + \hat{H}_{b(2)}] \Theta = E \Theta; \quad (2.1.9)$$

тогда

$$\hat{H}_{a(1)} \Psi_a(r_{a1}) = E_0 \Psi_a(r_{a1}); \quad (2.1.10)$$

$$\hat{H}_{b(2)} \Psi_b(r_{b2}) = E_0 \Psi_b(r_{b1}), \quad (2.1.11)$$

где Ψ_a и Ψ_b – волновые функции нормальных состояний систем, бесконечно удаленных друг от друга.

Решение может быть следующим:

$$\Psi_1(r_1, r_2) = \Psi_a(r_{a1}) \Psi_b(r_{b2}); \quad (2.1.12)$$

Ему соответствует значение энергии $E = 2E_0$.

Из-за существования вырождения возможно еще одно решение, в процессе достижения которого формируется “обмен” электронов, неразличимость которых постулируется принципом Паули:

$$\Psi_2(r_1, r_2) = \Psi_a(r_{a2}) \Psi_b(r_{b2}). \quad (2.1.13)$$

Нулевое решение – приближение к истинной волновой функции – есть линейная комбинация Ψ_1 и Ψ_2 :

$$\Theta = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 + \phi, \quad (2.1.14)$$

где C_1 и C_2 – подлежащие определению коэффициенты, а ϕ – добавка к нулевому приближению. При составлении соответствующего волнового уравнения пренебрежем произведениями типа $W\phi$ и $\epsilon\phi$ как малыми.

Тогда предыдущее выражение можно переписать в виде

$$\begin{aligned} C_1 \hat{H} \Psi_1 + C_2 \hat{H} \Psi_2 + \hat{H} \phi = \\ = 2E_0(C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2) + \epsilon(C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2) + (2E_0 + \epsilon) \phi. \end{aligned} \quad (2.1.15)$$

Разобьем полученное равенство на части:

$$\begin{aligned} C_1[\hat{H}_{a(1)} + \hat{H}_{b(2)} + W_{12}] \Psi_1 + C_2[\hat{H}_{a(2)} + \hat{H}_{b(1)} + W_{12}] \Psi_2 + \\ + [\hat{H}_{a(1)} + \hat{H}_{b(2)}] \phi + W_{12} \phi = \\ = 2E_0(C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2) + \epsilon(C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2) + (2E_0 + \epsilon) \phi; \end{aligned} \quad (2.1.16)$$

Далее, пренебрегая $W\phi$ и $\epsilon\phi$ как малыми и используя то, что Ψ_1 и Ψ_2 – решения уравнения Шредингера с $E = E_0$, запишем

$$[\hat{H}_{a(1)} + \hat{H}_{b(2)}] \phi - 2E_0 \phi = [\epsilon - W_{12}] C_1 \Psi_1 + [\epsilon - W_{21}] C_2 \Psi_2. \quad (2.1.17)$$

Это – неоднородное уравнение для определения поправок к волновой функции Ψ и к собственному значению ϵ .

Найдем коэффициенты C . Заметим, что если бы в последнем уравнении справа стоял нуль, мы располагали бы однородным уравнением, совпадающим с уравнением Шредингера (2.1.9), но с решением Ψ_1 . Известно, что неоднородное уравнение имеет решение, если его правая часть ортогональна к решению однородного уравнения

$$\int \{[\epsilon - W_{12}] C_1 \Psi_1 + [\epsilon - W_{21}] C_2 \Psi_2\} \Psi_1 dV_1 dV_2 = 0, \quad (2.1.18)$$

где $dV_1 = dx_1 dy_1 dz_1$, $dV_2 = dx_2 dy_2 dz_2$ – элементы объема. Это первое уравнение для определения C_1, C_2 . Представим теперь $\hat{H} \phi$ в виде

$$\hat{H} \phi = [\hat{H}_{a(2)} + \hat{H}_{b(1)}] \phi + W_{21} \phi. \quad (2.1.19)$$

Повторяя все процедуры для второй ветви решения, поскольку состояние системы двукратно вырождено, находим

$$\int \{[\epsilon - W_{12}] C_1 \Psi_1 + [\epsilon - W_{21}] C_2 \Psi_2\} \Psi_2 dV_1 dV_2 = 0; \quad (2.1.20)$$

Введем сокращения и, так как Ψ_1 и Ψ_2 неортогональны, обозначим

$$S^2 = \int \Psi_1 \Psi_2 dV_1 dV_2. \quad (2.1.21)$$

Обозначим также

$$K = \int W_{12} \Psi_1 \Psi_1 dV_1 dV_2 = \int W_{21} \Psi_2 \Psi_2 dV_1 dV_2; \quad (2.1.22)$$

$$A = \int W_{12} \Psi_2 \Psi_1 dV_1 dV_2 = \int W_{21} \Psi_1 \Psi_2 dV_1 dV_2. \quad (2.1.23)$$

Теперь исходную систему уравнений запишем в виде

$$\begin{cases} (\epsilon - K) C_1 + (\epsilon S^2 - A) C_2 = 0, \\ (\epsilon S^2 - A) C_1 + (\epsilon - K) C_2 = 0, \end{cases} \quad (2.1.24)$$

$$(2.1.25)$$

откуда

$$(\epsilon - K)^2 - (\epsilon S^2 - A)^2 = 0, \quad (2.1.26)$$

$$\epsilon_1 = \frac{K - A}{1 - S^2}, \quad \epsilon_2 = \frac{K + A}{1 + S^2}.$$

Подставляем ϵ_1 и ϵ_2 в исходную систему и получаем $C_1 = -C_2$, $C_1 = C_2$. Отсюда решения уравнения Шредингера:

антисимметричное

$$E_a = 2E_0 + \frac{K - A}{1 - S^2}, \quad \Theta_a = \Psi_1 - \Psi_2; \quad (2.1.27)$$

симметричное

$$E_s = 2E_0 + \frac{K + A}{1 + S^2}, \quad \Theta_s = \Psi_1 + \Psi_2. \quad (2.1.28)$$

Для потенциальной энергии двух систем в антисимметричных и симметричных состояниях можно записать

$$U_a = 2E_0 + \frac{e^2}{r} + \frac{K - A}{1 - S^2}, \quad (2.1.29)$$

$$U_s = 2E_0 + \frac{e^2}{r} + \frac{K + A}{1 + S^2} \quad (2.1.30)$$

или

$$U_a = 2E_0 + \left(\frac{e^2}{r} + K \right) - A + S^2 \frac{K - A}{1 - S^2}, \quad (2.1.31)$$

$$U_s = 2E_0 + \left(\frac{e^2}{r} + K \right) + A - S^2 \frac{K + A}{1 - S^2}. \quad (2.1.32)$$

Способы решения систем уравнений такого типа, а также вычисления интегралов A и K хорошо известны [7–10]. Не будем пока комментировать решение, а исследуем возможность образования связи и ее знак в случае взаимодействия системы, содержащей неспаренный электрон, с системой, в которой все спины спарены. Сохраним все прежние

допущения для взаимодействующих систем. Заметим, что рассмотренный нами случай может интерпретироваться как конкуренция взаимодействий каждого из двух далеко разнесенных в пространстве, хотя и спаренных, электронов с неспаренным. В результате такой конкуренции оба спаренных электрона взаимодействуют с ближайшим неспаренным, и энергия взаимодействия обратно пропорциональна кубу расстояния [9]. Суммарная энергия при этом будет отрицательной, что соответствует притяжению, если ближайшие взаимодействующие спины антипараллельны. Далее мы будем анализировать систему, в которой спаренные электроны близки (т.е., в сущности, являются элементами σ -связи), тогда как выше мы рассматривали систему с удаленными электронами (т.е. с элементами π -связи).

Распределение электронной плотности $Q(r)$ в какой-либо точке системы r может быть вычислено из волновой функции $\Theta(r_1, r_2)$ по формуле

$$Q(r) = -2e \int |\Theta(r, r')|^2 dV', \quad (2.1.33)$$

причем в случае антисимметричной функции Θ_a распределение электронной плотности имеет минимум, где $Q = 0$ ($\Theta_a = 0$). У симметричной функции Θ_s узел отсутствует, и минимум электронной плотности не равен нулю. Тогда распределения плотности взаимодействующих электронов сливаются и обменные силы взаимно насыщаются. Обратим внимание на то, что для антисимметричной функции "действие" обменных сил минимально, для симметричной функции – максимально. Следовательно, антипараллельные спины, соответствующие симметричной функции, играют основную роль в связывании систем, содержащих электроны, и "спиновая" волновая функция должна существеннейшим образом влиять на результаты.

Полная функция должна содержать кроме координатной функции еще признак параллельности и антипараллельности спинов S_1, S_2 и выглядеть так:

$$\Psi = \Theta_s, \quad (2.1.34)$$

а именно:

$$\Psi_s = \Theta_s S_a, \quad \Psi_a = \Theta_a S_s, \quad (2.1.35)$$

где индексы s и a соответствуют симметричному и антисимметричному состояниям.

Выясним, как будут взаимодействовать система с неспаренным электроном и система с парой антипараллельных (близко расположенных) спинов в орбитали. Для последней волновая функция запишется как

$$\Theta_s(r_1, r_2) S_a(s_1, s_2), \quad (2.1.36)$$

а для системы с неспаренным электроном: $\Psi_c(r_3) S_{1/2}(s_3)$.

Направление спина отдельного электрона последней системы не имеет значения, поскольку мы рассматриваем лишь случай, когда оно совпадает с направлением одного из спинов системы с двумя электронами. Образует из $\Theta_s S_a$ и $\Theta_a S_{1/2}$ антисимметричную в частицах (соответствующую антипараллельности спинов отдельного электрона и системы) функцию (с учетом принципа Паули). Единственная и антисимметричная функция, которую можно построить, запишется так:

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, s_1, s_2, s_3) = \frac{1}{\sqrt{3}} \{ \Theta_s(r_1, r_2) \Psi_c(r_3) S_a(s_1, s_2) S_{1/2}(s_3) + \Theta_s(r_1, r_3) \Psi_c(r_2) S_a(s_1, s_3) S_{1/2}(s_2) + \Theta_s(r_2, r_3) \Psi_c(r_1) S_a(s_2, s_3) S_{1/2}(s_1) \}. \quad (2.1.37)$$

Спиновые функции $S_a(s_1, s_2)$ имеют вид

$$\frac{1}{\sqrt{2}} S_{1/2}(s_1) S_{-1/2}(s_2) - S_{1/2}(s_2) S_{-1/2}(s_1). \quad (2.1.38)$$

Благодаря свойствам ортогональности и нормировки спиновых функций $S_a(s)$ ($a = \pm 1/2$) легко убедиться, что все три спиновые функции, фигурирующие в выражении (2.1.37), ортогональны. Просуммируем $|\Theta|^2$ по всем $\pm 1/2$ трем спинам и рассчитаем вероятность $w(r_1, r_2, r_3)$ положения электронов в окрестности точек r_1, r_2, r_3 :

$$w(r_1, r_2, r_3) = \sum_{s_1, s_2, s_3} |\Theta|^2 = \frac{1}{3} |\Theta_s(r_1, r_2)|^2 |\Psi_c(r_3)|^2 + |\Theta_s(r_1, r_3)|^2 |\Psi_c(r_2)|^2 + |\Theta_s(r_2, r_3)|^2 |\Psi_c(r_1)|^2. \quad (2.1.39)$$

Обозначив электронные плотности в молекуле, где электроны спарены, через Q_a и Q_b , а в молекуле с неспаренным электроном – двухиндексно через Q_{ab} – и назвав последнюю обменной плотностью, можем написать вероятность электронного состояния:

$$w(r_1, r_2, r_3) = \frac{1}{3} \{ [Q_a(r_1) Q_b(r_2) + 2 Q_{ab}(r_1) Q_{ab}(r_2)] + [Q_a(r_2) Q_b(r_1)] Q_c(r_3) + [Q_a(r_1) Q_b(r_3) + 2 Q_{ab}(r_1) Q_{ab}(r_3)] + [Q_a(r_3) Q_b(r_1)] Q_c(r_2) + [Q_a(r_2) Q_b(r_3) + 2 Q_{ab}(r_2) Q_{ab}(r_3)] + Q_a(r_3) + Q_b(r_2) Q_c(r_1) \}, \quad (2.1.40)$$

где

$$Q_a(r_1) = -e \Psi_a^2(r_1 a), \quad Q_b(r_1) = -e \Psi_b^2(r_1 a), \\ Q_c(r_1) = -e \Psi_c^2(r_1 a), \quad Q_{ab}(r_1) = -e \Psi_a(r_1 a) \Psi_b(r_1 a). \quad (2.1.41)$$

Как видно, обменной плотности типа $Q_{ab}(r_1)$ и $Q_{bc}(r_1)$ не возникает, остается лишь кулоновское отталкивание. Справедливости ради можно добавить, что в случае рассмотрения функции, симметричной в частицах, обмен все же возникает, и от его величины зависит вероятность диспропорционирования. Такое взаимодействие называется резонансным.

Вообще, решая уравнения Шредингера для гомеоплярных систем, как простейших (атомов гелия и водорода, молекулы водорода), так и сколь угодно сложных, можно оценить знаки и порядки энергий взаимодействия с любой степенью приближения.

2.2. Диссоциация и процессы образования ассоциативных комбинаций

Сопоставим с позиции квантовой химии структурные образования в ионных и неионных жидкостях от атома до сольватированного иона и ассоциативной комбинации и покажем роль обменных взаимодействий в неионных жидкостях, аналогию роли взаимодействий между ионом и радикалом (или молекулами в триплетном состоянии) в процессах структурообразования.

Глубокое проникновение квантовой механики в химию уже более половины столетия стимулирует исследования структуры молекул, реакционной способности, каталитических явлений и др. Однако в теории межмолекулярных взаимодействий еще много белых пятен, несмотря на исследования, проводимые в данной области [11, 12]. Главное достоинство квантовой химии — ее предсказательная сила, продемонстрированная первыми же расчетами молекулярных диаграмм по работам Малликена, Хюккеля, Коулсона, Стрейтвизера и др., — до сих пор в достаточной мере не использовано. В то же время такие простейшие характеристики, как “индекс свободной валентности” F_i и “избыточная электронная плотность” Q_i , уже в некоторой мере объясняют поведение молекул в окружении соседей.

Использование этих идей, их развитие в связи с существенной вероятностью протекания гомолитической диссоциации в сложной смеси органических веществ позволили в многолетней работе по анализу причин возникновения и существования дисперсий в нефтеподобных системах вскрыть их природу [13].

В предыдущем разделе (см. также [14]) нами изложены хорошо известные квантово-химические предпосылки возникновения обменных взаимодействий между частицами, приводящих к организации гомеопольярных связей в молекулах и ответственных за образование ассоциативных комбинаций в сложных смесях органических веществ. Воспользуемся этими теоретическими соображениями для оценки возможности построения рабочих моделей ассоциатов нефтеподобных систем и сопоставления их с гетерополярными. Начнем с основных результатов квантово-химических расчетов (разумеется, гипотетически примем их безошибочность для общности дальнейших рассуждений). Основное внимание уделим качественным выводам [7–10, 15]. Прежде всего обратим внимание на параметры F_i (индекс свободной валентности) и Q_i (избыточная, или недостаточная, электронная плотность). Первая из величин отражает способность исследуемой молекулы взаимодействовать со свободным радикалом, вторая — с ионом.

Поскольку молекулы могут быть самыми различными, оператор \hat{U} потенциалов парных взаимодействий между ними может быть задан в общем виде как совокупность выражений, каждое из которых зависит от расстояния между взаимодействующими частицами и от некоторых коэффициентов, которые, вообще говоря, не являются константами, а

сложным образом зависят от ряда параметров, в числе которых и сам потенциал:

$$\hat{U}_{a,b} = \pm K_0 e^{-Kr} \pm K_1 r^{-1} \pm K_2 r^{-2} \pm K_3 r^{-3} \pm K_4 r^{-4} \pm K_5 r^{-5} \pm K_6 r^{-6}. \quad (2.2.1)$$

В выражении (2.2.1) K — коэффициенты (не обязательно константы, и если функции, то не обязательно линейные); r — расстояние, для оператора — радиус-вектор; e — основание натурального логарифма. Здесь каждый член отвечает за взаимодействия лишь одного типа, и оператор есть сумма нетривиальных членов.

Нулевой член — оператор обменного взаимодействия. Отметим, что обменные взаимодействия обычно возникают между радикалами и(или) триплетными (или более высокой мультиплетности) парамагнитными молекулами. У этих молекул почти всегда полностью скомпенсирован (насыщен) заряд. Но иногда возникают ион-радикалы. Их свойства имеют черты как радикалов, так и ионов, и описание их совместного потенциала должно учитывать одновременно нулевой и первый члены выражения (2.2.1).

Следующий по счету член характеризует чисто кулоновские взаимодействия, и в общем случае в его структуре $C = \pm K_1 r^{-1}$ присутствует коэффициент K_1 . Он отражает потенциал парного взаимодействия двух ионов. При таких взаимодействиях электронные спины обычно полностью спарены, а при диссоциации соединения на ионы электроны остаются на своих орбиталях, не нарушая обменное насыщение в худшую сторону.

Слагаемое $D = \pm K_2 r^{-12}$ описывает взаимодействие заряда и зарядового диполя, которое широко распространено в гетеролитах (конкуренция зарядов, в электростатике — “электризация через влияние”), или взаимодействие иона с частицей, в которой Q_i распределена неравномерно. Ввиду того, что диэлектрическая проницаемость соединений, обладающих значительным зарядовым дипольным моментом, велика, им присущ эффект передачи зарядового взаимодействия на большие расстояния. С другой стороны, если значения избыточного или недостаточного заряда известны, можно оценить количество молекул, окружающих ион, а также построить модель ассоциативной комбинации. Поскольку внешние концы молекул одноименно заряжены, они отталкиваются, что создает благоприятные условия для равномерного заполнения пространства вокруг центрального иона.

Член, отвечающий взаимодействиям типа $R = \pm K_3 r^{-3}$, называется резонансным. В общем случае это взаимодействие радикала с диамагнитной молекулой (т.е. парамагнитной и диамагнитной молекул). Теоретически он удовлетворительно описан для двух частиц одинаковой структуры и геометрии, одна из которых триплетна, а другая синглетна. Заметим, что к резонансным взаимодействиям магнитные, кроме названия, никакого отношения не имеют, они на два порядка слабее упомянутых. Резонансные взаимодействия обуславливают возможность обмена энергией между синглетной и триплетной частицами, что в конце концов определяет притяжение или отталкивание радикала и нейтральной (диамагнитной) молекулы, т.е. насыщенность обменных связей.

Другими словами, это взаимодействие спин-содержащей и спин-поляризованной частиц. По аналогии с членом, пропорциональным r^{-2} , и в соответствии с принципом насыщения следует констатировать, что один радикал может взаимодействовать с таким количеством спин-поляризованных молекул, для которых сумма индексов свободной валентности атомов, взаимодействующих с радикалом, равна единице: $\sum F_i = 1$. Таким образом, свободный радикал может организовывать ассоциат с указанным количеством спин-поляризованных молекул. Кроме того, спиновый дипольный момент спин-поляризованной молекулы позволяет передавать обменное воздействие, как зарядово-поляризованная молекула передает по цепи зарядовое воздействие. Распределенность обменного взаимодействия по большому объему приводит к кратности спин-поляризованных слоев (как зарядовая поляризация приводит к кратным электрическим слоям). Возникающие при этом ассоциативные комбинации могут быть связаны достаточно прочно. Однако, поскольку спины "хвостов" спин-поляризованных молекул сольватного слоя параллельны, "хвосты" взаимно отталкиваются (энергии взаимодействия положительны). Возникает структура типа "ежа".

Последующие два члена, обратно пропорциональные четвертой и пятой степени расстояния, могут иметь как обменный, так и зарядовый характер. Такие энергии присущи практически всем молекулам (и, конечно, ассоциатам), если они обладают соответствующими дипольным, квадрупольным и т.д. моментами. Подобные члены обобщенно называются мультипольными.

Шестой член отражает только притяжение частиц, поэтому он отрицателен. Последний член имеет модификации, называемые в литературе "ориентационными", "дисперсионными" и "индукционными" взаимодействиями [16]; все они обратно пропорциональны шестой степени расстояния между взаимодействующими элементами.

Свободный радикал притягивается молекулой, содержащей π -связи (поскольку последние спин-поляризованы, и индекс свободной валентности их атомов значителен), и тем сильнее, чем ближе друг к другу находятся антипараллельные спины и соответствующие орбитали.

Свободные радикалы притягиваются друг к другу, и акт их притяжения может закончиться рекомбинацией, или стабилизируются, если эффективно действуют запреты синглет-триплетных переходов и(или) достаточно близкий их подход друг к другу пространственно (стерически) затруднен. Например, бирадикалы достигают стабилизации как раз за счет запрета триплет-синглетного перехода, ведущего к длительным временам жизни подобного типа систем.

В решениях уравнений, приведенных в разд. 2.1, участвуют интегралы, методы вычисления которых хорошо описаны в учебной литературе [7–10].

Теперь с помощью приведенных выше теоретических соображений и широко известных аналитических данных оценим состояние нефтеподобной системы. Вначале рассмотрим систему, в которой имеются только углеводороды. Между насыщенными углеводородами, содер-

жащими орбитали, в которых антипараллельные спины близки друг к другу, и свободными радикалами (молекулами с неспаренным электроном) возникает взаимодействие, описываемое выражениями (2.1.40), (2.1.41), т.е. обменные взаимодействия отсутствуют, кулоновские положительные и соответствует отталкиванию, и эти системы отторгаются, что хорошо моделирует процесс высаживания асфальтенов растворителем типа насыщенных углеводородов. (Заметим, что степень спаривания электронов у неорганических донорно-акцепторных систем типа (2.1.1) еще больше. Указанные системы отторгают нефти целиком, практически почти все углеводороды, содержащиеся в нефтях, т. е. водно-солевые системы не смешиваются с нефтями.)

Ароматические углеводороды имеют π -орбитали, в которых электроны, хотя и ориентированы антипараллельно, значительно разнесены в пространстве системы. Следствием такой конфигурации является обменное взаимодействие между электроном радикала и любым электроном π -связи. Как видим, описанное поведение системы хорошо моделирует процесс растворения радикалов (асфальтенов) бензолом. Все же энергия взаимодействия в последнем случае не очень велика. Крупные ассоциаты парамагнетиков (типа карбенов и карбоидов) плохо растворяются в бензоле.

Как и в процессах электролитической диссоциации, степень которой зависит от количества и дипольного момента молекул в сольватном слое, в процессах гомолитической диссоциации степень последней также зависит от количества и от "обменного дипольного момента" молекул ближайшего к радикалу слоя. Поэтому лучшими растворителями радикалсодержащих систем должны быть сероуглерод и сероокись углерода, в которых на малый объем молекулы приходится большое количество π -связей. Такие молекулы способствуют гомолитической диссоциации молекул растворяемой системы.

Повышение кинетической энергии молекул за счет температуры повышает растворимость. Однако при большом разнообразии молекул в нефтяных системах среди них всегда находятся такие, которые возбуждаются в триплетное состояние либо диссоциируют на радикалы (процесс гомолитической диссоциации), несмотря на запрет по спину (через вибронные переходы). Запрет переходов обуславливает большие времена жизни возбужденных состояний, особенно когда обменные силы насыщены. Насыщение обменных сил может быть легко промоделировано с помощью индекса свободной валентности F_i и избытка электронной плотности Q_i [17], которые характеризуют возможность молекул вступать в реакции соответственно со свободными радикалами и с ионами. Оба индекса изменяются от нуля до единицы и количественно отражают возможность насыщения обменных и зарядовых сил при взаимодействии нейтральной, но имеющей соответствующий индекс молекулы с радикалом или ионом (и, конечно, между собой). Насыщение несколькими спин-поляризованными молекулами (с ненулевыми индексами F_i) обменных сил радикала приводит к стабилизации последнего с помощью оболочки из указанных молекул. При правильном выборе нормировки F_i условие стабилизации

$$\sum F_i = 1 \quad (2.2.2)$$

означает насыщение обменных сил. (Собственно, моделирование кратных электрических слоев может быть проведено и для ионов с помощью индексов Q_i , общепринятая нормировка которых описывает зарядовое насыщение. Условие стабилизации содержит сумму индексов Q_i , которая должна быть равна единице. Но при этом должен учитываться знак индекса, соответственно для положительного или отрицательного иона. Заметим попутно, что ни диэлектрические проницаемости, ни дипольные моменты молекул не дают возможности прямого моделирования полной структуры с кратными зарядовыми слоями, а для коллоидной частицы с радикалом указанная возможность является единственной.)

Следует отметить еще одну закономерную особенность индексов, характерных для углеводородных систем и в несколько меньшей мере для гетеросоединений. Если у молекулы с не очень большой массой индекс свободной валентности всех ее атомов близок или равен нулю и если это соединение не является насыщенным углеводородом, его зарядовый индекс существенно отличен от нуля и он обладает зарядовым дипольным моментом. И наоборот, если зарядовый индекс всех атомов близок (равен) нулю, то индекс свободной валентности ненасыщенного соединения достаточно велик. Эти результаты квантово-механических расчетов большого числа авторов, хорошо подтвержденные практикой, имеют глубокую теоретическую основу, связанную с фундаментальными распределениями Больцмана, Паули, Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна, и характеризуют частицы, смешивающиеся и несмешивающиеся в фазовых пространствах и переходящие при возбуждении друг в друга.

В общем виде статистики Максвелла-Больцмана, Ферми-Дирака-Паули и Бозе-Эйнштейна дают возможность предсказать поведение частиц при их взаимодействии в системе (например, в жидкости или в вязкой застывающей или твердеющей массе) на другой основе.

Матричный элемент передачи воздействия f от молекулы a к молекуле b , находящейся в основном состоянии 0 ,

$$M_{ab}^f = \langle f, 0 | \hat{U}_{ab} | 0, f \rangle \quad (2.2.3)$$

дает возможность выразить взаимодействие в общем виде, в котором типы воздействий распадутся на набор операторов с коммутационными соотношениями

$$\left. \begin{aligned} P_s^f P_s^f - P_s^f P_s^f &= 0 \\ P_s^f P_s^f - P_s^f P_s^f &= 0 \end{aligned} \right\} s \neq S, \quad (2.2.4)$$

$$\left. \begin{aligned} P_s^f P_s^f - P_s^f P_s^f &= 1 - 2 P_s^f P_s^f \\ (P_s^f)^2 &= (P_s^f)^2 = 0 \end{aligned} \right\} s = S,$$

где P_s^f и P_s^f – операторы рождения (+) и уничтожения возбужденного состояния f отдельных молекул s .

Тогда, если считать только одно f -е состояние молекулы невырожденным, операторы PP являются операторами Паули, так как равенства (2.2.4) – комбинации перестановочных соотношений для операторов Ферми (при $s = S$) и Бозе (при $s \neq S$). Появление при $s = S$ перестановочных соотношений для операторов Ферми выражает тот факт, что число возбуждений в молекуле, т. е. собственное значение оператора $P_s^f P_s^f$, может быть равно или нулю (молекула в основном состоянии), или единице (молекула возбуждена). Наличие бозевских перестановочных соотношений при $s \neq S$ обусловлено тем, что операторы с разными s действуют в общей волновой функции на разные переменные. То есть коммутационные соотношения позволяют применять правило, гласящее, что фермионы с бозонами не смешиваются, различные бозоны также занимают “свои” фазовые пространства. “Различные” (антипараллельные) фермионы попарно смешиваются, образуя бозоны. Последние могут “попасть” или “не попасть” в фазовые пространства других бозонов. В последнем случае они занимают свою ячейку фазового пространства.

Если ячейка фазового пространства имеет “перегородку”, то смешивание микрочастиц может не дойти до слияния. Тогда образуется система частиц, в которой перераспределяется фазовое пространство; по спине они могут быть и бозонами и фермионами, но общность их фазового пространства делает их всех паулионами. Таким же образом могут вести себя различные бозоны, которые в общей системе также описываются распределением Паули.

Парамагнитные частицы – это фермионы, насыщенные углеводороды – бозоны, спин-поляризованные молекулы есть фермионы в фазовой ячейке с перегородкой, т.е. паулионы. Зарядовые диполи, ионы – также паулионы. Если брать за основу чисто квантовые системы, то это, например, сверхтекучий гелий (бозоны) в обычном (паулионы) или ток сверхпроводимости (бозоны) на фоне обычного (фермионы). Классические системы могут обладать некоторыми свойствами квантовых только в рамках распределений: с водной средой, где ионы – паулионы, не смешивается среда из молекул с насыщенными связями (бозоны), из которой вытесняются концентраты парамагнитных молекул (фермионы). Последние образуют отдельные ячейки фазового пространства, которым энергетически близки ячейки фазового пространства спин-поляризованных частиц (паулионов). Отсюда ясно, что в ионных средах возможны проникающие друг в друга ионные атмосферы, в ковалентных средах – только довольно жесткие ассоциативные комбинации, каждая из которых является паулионом.

Различные распределения, которым подчиняются системы частиц, подробно описаны в пионерских работах [18] и в специальных трудах по экситонам [19].

Таким образом, соединения, в молекулах которых орбитали не искажены (системы с зарядовой связью: водные, кислотные-основные, соли неорганического типа), и соединения с гибридизованными орбиталями,

на атомах которых отсутствует избыток (либо недостаток) электронной плотности, не будут смешиваться как бозоны с фермионами. Отсюда следует, что соединения, атомы которых не имеют индекса свободной валентности и избытка (либо недостатка) электронной плотности, и соединения с индексом свободной валентности на атомах, в особенности свободные радикалы, не будут смешиваться по той же причине.

Используя для качественных выводов смысловую нагрузку каждого слагаемого выражения (2.2.1), можно заключить, что в любых системах, где одновременно возникают бозоны и фермионы, при достаточно низких температурах (kT системы) они будут разделяться. Подобное разделение при соответствующей невысокой кинетической энергии молекул приведет к образованию ассоциативных комбинаций как координационного, так и некоординационного типов. Все эти логические следствия из квантовой теории указывают на возможность гораздо более широкого спектра взаимодействия веществ, чем представлялось ранее. Так, бирадикалы могут иметь спектр полезных свойств [20] индивидуальных веществ, присущий только гомолитам. Однако применение их в качестве, например, ингибиторов коррозии неорганических веществ, кажущееся парадоксальным, становится понятным при учете описанных выше свойств, отражающих возможности как гомолитов, так и гетеролитов, а также при учете парамагнетизма кислорода.

Следовательно, появляется возможность создания модели, объединяющей в единой идеологии органическую и неорганическую химию жидких систем.

При нагреве равновесие гомолитических реакций сдвигается вправо, так что количество возникающих в системе радикалов или триплетных молекул увеличивается:



Увеличение степени диссоциации молекул в различных растворителях приводит к различным результатам.

Растворители, содержащие молекулы с π -системами, могут вызвать диспропорционирование молекул и молекулярных ассоциативных комбинаций по сравнению с исходным составом нефтяной системы, особенно если в последней к моменту воздействия растворителя не установилось термодинамическое равновесие. В противном случае при медленном удалении растворителя нефтяная система примет исходное состояние.

Растворители, содержащие исключительно σ -связанные молекулы, при прочих равных условиях будут отторгать из своей среды радикалы. Увеличение количества радикалов в процессе нагрева и их отторжение из среды хорошо объясняет процесс деасфальтизации при повышенной температуре. При смягчении условий равновесие (2.2.5) снова сдвинется влево и произойдет рекомбинация или стабилизация "излишних" радикалов. Подобное действительно отмечается на практике в процессах пропан-бутановой и бензиновой деасфальтизации нефтеподобных веществ, и вышеприведенное качественное описание прекрасно иллю-

стрируется большим количеством смолообразных составляющих в асфальтитах и в бутановых (повторных) асфальтитах (смолах), и в процессе "горячей" деасфальтизации по Гольде.

Остановимся подробнее на процессах диссоциации, благодаря которым можно уверенно констатировать, что асфальтены *появляются* при воздействии на нефтеподобные системы растворителями.

В сущности, процессы растворения и диссоциации обусловлены значительной кинетической энергией молекул системы (всего раствора). В распределении молекул по скоростям правая ветвь (или часть) распределения отражает наличие в растворе небольшого числа очень энергичных молекул, энергии которых много выше среднего kT системы (разумеется, есть молекулы и с более низкой, чем kT , энергией). Первые из упомянутых молекул активно воздействуют на молекулы в системе, энергия разрыва связей (или энергия перехода в триплетное состояние) которых преодолима кинетической энергией энергичных молекул. Чем выше концентрация растворителя, тем больше энергичных молекул приходится на одну молекулу растворенного вещества и тем больше вероятность ее диссоциации. То же самое происходит при повышении температуры.

Если диссоциация вызывается растворителем из σ -связанных молекул, то одновременно с появлением радикалы будут отторгаться. Так может быть проиллюстрировано появление асфальтенов в момент их высаживания. Если же радикалы существуют в системе до начала процесса осаждения, то последнему обязательно будет предшествовать диспропорционирование. Поэтому осадок *формируется в процессе осаждения по составу*.

Интересно отметить, что если в растворе содержатся молекулы, диссоциация которых наступает при определенном значении kT , а получающиеся радикалы отторгаются (образуют осадок), то тем самым создается переключатель энергии типа "демона Максвелла", который может быть использован в работе.

Приведенные теоретические предпосылки объясняют также природу смол. Смолы – концентрат молекул, лабильных в смысле возможности перехода в триплетное состояние или гомолиза. Это ароматические углеводороды и гетеросоединения, не являющиеся радикалами, но переходящие в триплетное состояние при малых энергетических воздействиях [20]. В таком виде они легко высаживаются растворителями из σ -связанных молекул в виде асфальтенов. Высаженные молекулы возвращаются в диамагнитное состояние. В то же время процессы рекомбинации затруднены, поскольку оболочки из диамагнитных молекул, окружающих парамагнитную, препятствуют проникновению к ней рекомбинирующей радикальной пары. Именно такие молекулы (смол) с наибольшей вероятностью образуют слои вокруг парамагнетиков (2.2.1) – (2.2.5) за счет взаимодействий типа резонансных, обратно пропорциональных третьей степени расстояния между частицами.

Собственно говоря, теоретические предпосылки, описанные выше, объясняют все явления, наблюдающиеся в нефтяных системах, и обосновывают главные свойства смолисто-асфальтеновых компонентов

нефтеподобных систем. Наличие гетероатомов и микроэлементов только усиливает квантово-механические эффекты, происходящие на всех стадиях добычи, хранения, транспортировки и переработки нефти, поскольку большинство микроэлементов имеет кратное количество неспаренных электронов во внутренних орбиталях.

Многие литературные источники оценивают структуру асфальтенов как некоторый крупный молекулярный агрегат, в котором все валентные связи компенсированы, а неспаренные электроны возникают в результате донорно-акцепторной электронной недостаточности-избыточности, и таким образом увязывают комплексы с переносом заряда в подобного рода системах. Однако эти объяснения не выдерживают критики благодаря экспериментальным результатам, полученным ЭПР-спектроскопией и крио-эбуллиоскопией при различных температурах. Кроме того, опубликованные в литературе сведения по парамагнетизму асфальтенов и нефтяных систем не соответствуют парамагнетизму ванадия, если переводить массовое содержание его в число спинов. При правильном учете указанных обстоятельств парамагнетизм асфальтенов оказывается в 50–100 раз выше приводимого в литературе, и получается, что асфальтены являются почти 100%-м концентратом парамагнетиков и не должны давать интенсивных спектров ЯМР.

И действительно, ЯМР-спектры асфальтенов малоинтенсивны, а у некоторых вообще отсутствуют, что выглядит теперь вполне закономерным. Но тогда ставится под вопрос весь литературный материал, в котором опубликованы данные по пачечному строению асфальтенов, так как его основная часть базируется на спектрах ЯМР.

Сплошная цепь недоразумений заставила нас заняться методической работой по ЭПР, ЯМР, рентгеновской дифракции, для того чтобы убедиться в справедливости своих предположений. Методическая работа блестяще подтвердила эти соображения и дала удовлетворительное согласие с теоретическими предпосылками по парамагнитной природе дисперсий в нефтяных системах.

Следующая глава посвящена методическим особенностям исследования НДС инструментальными методами с комментариями по поводу упомянутых в гл. 1 широко распространенных некорректностей.

Список литературы

1. Родимов Б.Н. Автоколебательная квантовая механика. – 2 изд., перераб. и доп. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1976. – 408 с.
2. Каплан И.Г. Симметрия многоэлектронных систем. – М.: Наука, 1969. – 407 с.
3. Веденеев В.И. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 216 с.
4. Gomberg M. Ueber die Darstellung des Triphenyl-chlor-metanes // Ber. Dt. chem Ges. – 1900. – Bd. 3. – S. 3144-3149; Triphenylmethyl, ein Fall von dreiwertigem Kohlenstoff // Ibid. – S. 3150-3163.
5. Уотерс У. Химия свободных радикалов. – М.: Изд-во иностр. лит., 1948. – 320 с.
6. Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960. – 531 с.
7. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. – 4-е изд. – М.: Высш. шк., 1963. – 620 с.
8. Давыдов А.С. Квантовая механика. – М.: Наука, 1973. – 561 с.

9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. – М.: Наука, 1974. – 546 с.
10. Бете Г. Квантовая механика простейших систем. – М.: ОНТИ, 1935. – 810 с.
11. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. – М.: Наука, 1982. – 311 с.
12. Финалсов Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. – Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1990. – 237 с.
13. Unger F.G., Andrejeva L.N. Grundlegende Aspekte der Chemie der Erdöle. Natur der Harze und Asphaltene // ЕКЕР. – 1994. – N 1. – S. 18-23.
14. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. и др. Квантово-химические предпосылки возникновения и существования смолисто-асфальтеновых веществ в нефтеподобных объектах // Проблемы и достижения в исследовании нефти. – Томск: ИХН СО РАН, 1990. – С. 100-117.
15. Миньин В.И., Симкин Б.Я., Миньин Р.М. Теория строения молекул. – М.: Высш. шк., 1979. – 407 с.
16. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике для инженеров и студентов вузов. – М.: Наука, 1977. – 247 с.
17. Коулсон Ч. Валентность. – М.: Мир, 1965. – 462 с.
18. Erenfest P, Ulenbeck G. Die Wellenmechanische Interpretation der Boltzmannschen Statistik neben der neueren Statistiken. // Z. Phys. – 1927. – Bd. 41. – S. 24-26.
19. Агранович В.А. Теория экситонов. – М.: Наука, 1968. – 382 с.
20. Пармон В.Н., Кокорин А.И., Жидомиров Г.М. Стабильные бирадикалы. – М.: Наука, 1980. – 239 с.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ФИЗИЧЕСКИМИ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

В предыдущих главах было показано, что спиновые свойства нефтяных дисперсных систем должны играть значительную роль при их исследовании. В самом деле, если в этих жидкостях идут гомолитические процессы, то концентрация парамагнитных частиц должна непрерывно меняться в зависимости от внешних условий – давления, температуры, количества и типа растворителя. Отсюда встает проблема более строгого и точного измерения количества парамагнетиков и учета проявлений спиновых свойств в других методах исследования этих систем. Указанные проявления оказываются столь значительными, что в некоторых случаях приводят к некорректным результатам.

Например, для исследования асфальтенов пользуются методами интегрального структурного анализа: методом ЯМР, элементного анализа и криоскопическим измерением молекулярных масс. Элементный анализ дает удовлетворительно правильные результаты. Но данные криоскопии различны для различных растворителей, например бензола и нафталина, и здесь возникает первая проблема – какой же результат ближе к истине?

Далее, получаемые методом ЯМР распределения ароматических и алифатических протонов и углеродных ядер сопоставляются с обычно принятой для асфальтенов структурой – 4–5 плоскими листами, расстояния между которыми и диаметры слоев определены рентгеноструктурно. Но если асфальтены являются почти 100%-м концентратом парамагнетиков, то не удивительно, что спектры ЯМР крайне малоинтенсивны (а у некоторых асфальтенов спектр ЯМР отсутствует вообще). Имеет ли то вещество, которое проявляется в спектрах ЯМР, какое-нибудь отношение к асфальтенам или это примесь мальтенов?

Сопоставление результатов с исходной гипотезой пачечного строения становится весьма двусмысленным и явно не выдерживает критики. Следующий вопрос – много ли пачечных структур в нефтяных асфальтенах – при пристальном внимании имеет ответ: их не более 6%. Тогда интегральный структурный анализ асфальтенов указанным набором методов – сплошная цепь некорректностей!

Приведенный пример иллюстрирует, что данные физических методов не могут использоваться без учета фундаментальных аспектов электронного строения исследуемого вещества, его зарядово-спинового

состояния и поведения при получении информации на приборе. Данная глава посвящена особенностям поведения НДС в методическом плане. Основное внимание уделено вопросам эталонирования и некорректностям при интерпретации спектров.

3.1. Масс-спектрометрия

С 60-х годов бурное развитие группового анализа масс-спектрометрией осколочных и молекулярных ионов вселило в исследователей надежду на решение проблемы “устройства” асфальтенов с помощью этого наиболее чувствительного, селективного и информативного метода. Авторы настоящей работы затратили немало усилий на разработку теоретического и практического аппарата методологии анализа тяжелых нефтяных систем [1–8]. Тогда казалось, что решение проблемы связано с применением прибора, обладающего двойной фокусировкой и большим диапазоном развертки по массам, сравнимым со значениями средних молекулярных масс в методах криоскопии и эбуллиоскопии. Трудность проблемы отражена в редких публикациях по данной теме, которые могли позволить себе только обладатели дорогостоящей техники [9, 10].

Основную трудность для исследователей представляли вопросы испарения асфальтенов при невысоких температурах и как можно более глубоком вакууме источника ионов, в котором образец размещался бы непосредственно вблизи ионизационной камеры и не “разлагался” под термическим воздействием даже небольших температур.

Сейчас можно констатировать, что масс-спектрометрия электронного удара своими неудачными попытками решить проблему асфальтенов совершенно четко натолкнула на мысль об их парамагнитной природе, но в силу своих аппаратных особенностей она не могла способствовать более глубокому исследованию этой проблемы. Трудности масс-спектрометрии заключались в следующем:

- в спектрах низких энергий ионизирующих электронов, часто столь низких, что молекулярные ионы регистрировались на пределе чувствительности, всегда присутствовали интенсивные осколочные ионы массой 30–50 а.е.м., а иногда и больше. В справочной литературе такие низкие энергии соответствуют потенциалам ионизации радикалов;
- какими бы ни были температуры испарения образца асфальтенов, массы молекулярных ионов, соответствующие наиболее интенсивным пикам молекулярно-массового распределения всегда оказывались более чем на порядок меньше масс, получаемых криоскопическим или другими методами, основанными на законе Рауля;
- “разложение молекул” асфальтенов наступало при температурах, которые свидетельствовали о ничтожных энергиях разрыва связи в них, что наводило на мысль об ассоциативном происхождении указанных связей;

— воспроизводимость спектров асфальтенов была такой, что при всех ухищрениях не удавалось получить два одинаковых спектра от одного и того же образца асфальтенов. Подобная лабильность исследуемых образцов свидетельствовала о значительном превышении энергетики масс-спектрального разрушающего метода над энергетикой асфальтенов.

Отсылая читателя к многочисленным публикациям по нефтяной масс-спектрометрии [11–20], остановимся на некоторых примерах масс-спектров тяжелых нефтяных систем и возможности извлечения информации из имеющихся данных.

Воспроизводимо и достоверно использовать химическую информацию о составе нефтяных систем, в том числе и тяжелых, можно только с учетом предварительной подготовки образцов (если проанализировать методы пробоподготовки изучаемых фракций, то обнаружится, что все применяемые методы сводятся к избавлению их от асфальто-смолистых веществ). В расчетах применяются как детерминированные, так и недетерминированные способы обработки информации, получаемой после такой подготовки, и наблюдается хорошее согласие с результатами других исследовательских методов. Например, в работах [21–23] оценивают молекулярно-массовые распределения с помощью функции Пуассона. Сравнение с другими распределениями (гауссовым, пирсоновским и др.) показало, что первый начальный и второй центральный моменты экспериментальных молекулярно-массовых распределений близки по значению; близость среднего значения и дисперсии таких распределений прямо свидетельствовала о правомочности использования функции Пуассона, а проверка гипотезы с помощью χ^2 -критерия Пирсона установила наилучшее соответствие распределению Пуассона

$$I_n = (\lambda^n/n!)e^{-\lambda},$$

где I_n – интенсивность n -го пика в гомологическом ряду: $n = (M_{n-1} - M_0)/14$; M_0 и M_{n-1} – отношение массы к заряду для первого и n -го представителей гомологического ряда соответственно; λ – параметр распределения Пуассона, e – основание натурального логарифма.

В работе [24] была подтверждена справедливость этой оценки.

Распределение Пуассона описывает вероятность появления счетного множества взаимно независимых событий при постоянной вероятности появления отдельного [25]. Для нефтяных систем это означает, что вероятность образования какого-либо гомолога определенного класса соединений постоянна, а кривая молекулярно-массового распределения отражает вероятностное распределение доли каждого гомолога в классе. То, что распределение Пуассона оказалось наилучшим аппроксимирующим распределением для нефтяных классов, позволяет предполагать, что несмотря на общую направленность процессов, происходящих в нефти на пути ее эволюции, на элементарной стадии они имеют случайный характер. Тогда параметр распределения Пуассона λ должен отражать суммарный результат всех реакций, ведущих к образованию гомологов указанного класса. Эта величина должна быть постоянной для данного класса данной нефти. Естественно надеяться, что параметр λ спектров сырой нефти несет важную информацию об эво-

люции нефти и зависит от всех факторов, влияющих на ее преобразование и приводящих к тому виду (состоянию), который она имеет в момент исследования.

Аппроксимация кривых распределением Пуассона известна давно и принципиальных трудностей не вызывает [26,27]. Но, к сожалению, эта методика, успешно проявившая себя при анализе выделенных нефтяных фракций, в силу отсутствия надежных спектров асфальтенов не могла быть применена для их исследования, а потому масс-спектрометрия не позволила решить вопрос о природе асфальтенов. И все же основной результат масс-спектрометрии, показывающий, что молекулярные массы асфальтенов невелики, несомненно, повлияли на дальнейший ход исследований [28 – 30].

В заключение приведем несколько масс-спектров тяжелых нефтяных систем (рис. 3.1.1). Они не были аппроксимированы указанными выше распределениями, но основной вывод о малости молекулярных масс асфальтенов иллюстрируют.

Масс-спектры бутанового деасфальтизата, бутановых смол, бензинового асфальтита и асфальтенов западно-сибирской товарной нефти получены на модифицированном прямым вводом спектрометре МИ-1309 при энергиях ионизирующих электронов 70 эВ. С ростом температуры испаряющей печки от 413 до 573 К максимум распределения по молекулярным массам сдвигается у бутанового деасфальтизата от 480 до 800 а.е.м. Наибольшее количество испаряющегося в ионизационной камере вещества, согласно кривой изменения полного ионного тока, соответствует 493 К.

У бутановых смол максимумы распределения по молекулярным массам приходятся на 550 и 380 а.е.м. при 423 К, при 473 К они смещаются к 570 и 340 а.е.м. При 523 К видно широкое распределение с центром на 600 а.е.м. и небольшая горка в области 260. При 573 К молекулярные пики исчезают вообще, остается только спектр осколочных ионов, который малоинтенсивен.

Интересной отличительной особенностью спектра бутановых смол является наличие не сплошной "горы" распределения по молекулярным массам в области 550–570 а.е.м., а всплесков, отстоящих друг от друга на 28 а.е.м. и содержащих по 5–6 пиков. Такого же типа всплески у распределения 340–380 а.е.м. отстоят на 14 а.е.м.

Спектр бензинового асфальтита содержит широкое равномерное молекулярно-массовое распределение, максимум интенсивности которого приходится на область 700–800 а.е.м. В то же время асфальтены нефти, высаженные 40-кратным количеством пентана и подвергнутые масс-спектральному анализу сразу же после их получения, дают спектр, похожий на спектр бутановых смол. Хранение этих асфальтенов в течение месяца в закрытой посуде и в темноте ведет к изменению спектра, который становится похожим на спектр бензинового асфальтита, и температуры его испарения в масс-спектрометре, как и в случае бензинового асфальтита, сдвигаются в область 523–573 К.

Вверху рисунка приведено два спектра ароматических углеводородов, полученных из нефтей месторождений Шхунное и Русское. Макси-

3.2. Методические особенности исследования парамагнетизма в нефтяных дисперсных системах

3.2.1. Вводные замечания

Известные данные по парамагнетизму нефтяных систем и родственных им объектов весьма противоречивы. По оценкам автора [31], один неспаренный электрон приходится на 100 молекул асфальтенов. В работе [32] утверждается, что асфальтены некоторых западно-сибирских нефтей имеют большой парамагнетизм — 10^{21} сп/г. Определенное в нашей лаборатории количество парамагнетиков в асфальтенах скорее соответствует рассчитанному в [32]. Отметим, что иногда спектры сырых нефтей содержат широкую линию поглощения, интенсивность которой оценивается как $10^{20} - 10^{21}$ сп/см³. Такова нефть 45 скважины Арчинского месторождения из палеозойской ловушки.

Известно, что диссоциация молекул типа воды (гетеролитов) и типа гексафенилэтана (гомолитов) происходит соответственно по ионному и радикальному механизмам. Диссоциация молекул нефтяных систем по радикальному механизму заставляет обратить пристальное внимание на корректность способов измерения количества неспаренных электронов или их носителей — радикалов. В связи с тем, что в последнее время роли парамагнетиков в структуре дисперсной фазы нефтяных коллоидов придается большое значение, требуется тщательная методическая проработка всех аспектов измерения парамагнетизма. Такие же вопросы возникают при исследовании угольных, торфяных, сланцевых, древесных смол, что свидетельствует об общности явлений и процессов, происходящих в сложных смесях органических соединений, не являющихся электролитами [33–35].

В практике исследовательской работы широкое распространение получил метод измерения количества парамагнитных молекул путем сравнения спектра ЭПР исследуемого вещества со спектром вещества, парамагнетизм которого известен. В силу того, что подавляющее большинство современных спектрометров ЭПР имеет автоподстройку частоты квантового генератора по собственной частоте резонатора прибора, последняя изменяется при измерении образцов с различной диэлектрической проницаемостью. Уровень сверхвысокочастотной (СВЧ) мощности, благодаря конструктивным особенностям квантового резонатора, является функцией частоты и различен для образцов с различной диэлектрической проницаемостью. Таким образом, указанный способ эталонирования корректен только в случае одинаковых диэлектрических свойств эталона и измеряемого объекта. Подобное совпадение крайне редко. Относительные ошибки, обусловленные неидентичностью диэлектрических свойств эталона и объекта измерения, могут превышать 100%. Кроме того, такой способ эталонирования требует полной идентичности применяемых при измерении ампул — их материала, геометрических размеров, расположения измеряемого объекта относительно центра резонатора, уровня заполнения ампулы образцом и т.д., или

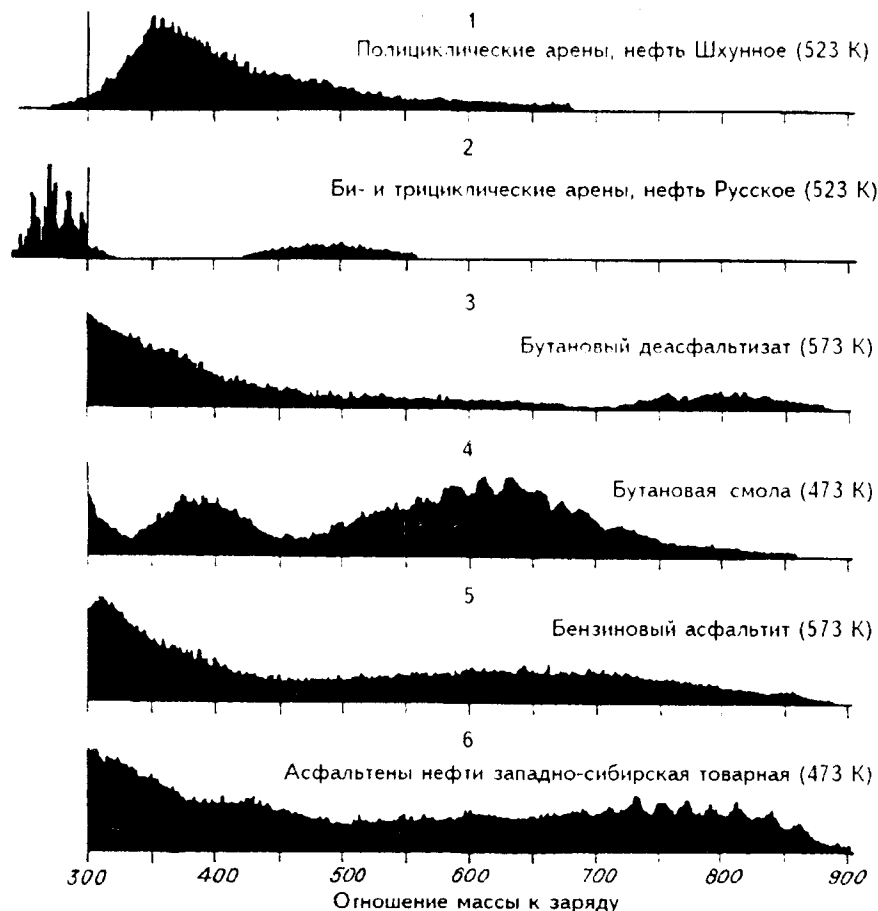


Рис. 3.1.1. Участки масс-спектров нефтяных дисперсных систем, соответствующие областям молекулярных пиков.

В скобках — температура системы напуска образца. Спектры 3–5 соответствуют фракциям гудрона >500 °С западно-сибирской товарной смеси.

мумы их распределений по массам расположены в областях 360, 250 и 500 а.е.м. Из сравнения их спектров с остальными можно смело констатировать, что по всем параметрам масс-спектров у аренов нет особенностей по отношению к гудрону и его фракциями. Главная особенность более тяжелых фракций — их лабильность — из масс-спектров не определяется.

Лабильность асфальтенов и в связи с ней малая информативность масс-спектрометрии для указанных объектов очевидна. Однако главное свое предназначение — определение молекулярной массы и ее распределения — данный метод при соответствующем развитии методологии для асфальтенов все же может выполнить.

введения множества поправок [36, 37], если указанные условия нарушены.

Нефтеподобные системы крайне лабильны по причине протекания в них гомолитических процессов. Последние легко обнаруживаются в нефтях при измерении парамагнетизма сразу по извлечении из скважины и через некоторый промежуток времени. Большая разница в парамагнетизме отмечена также при сравнении порошка асфальтенов и их раствора [38], нефтепродукта при комнатной температуре и при повышенных температурах [39] и т.д. Следовательно, измерение парамагнитных свойств должно проводиться с учетом этих явлений и пробоподготовка становится важнейшим его аспектом.

Выбор эталонов сравнения тоже может привести к неоднозначным результатам. Как известно, синтезированные в различных лабораториях дифенилпикрилгидразил (ДФПГ) и трифенилвердазил (ТФВ) дают неодинаковые сигналы поглощения на ЭПР-спектрометре при соблюдении всех прочих условий съемки спектра. Это обусловлено процессами димеризации, приводящими к рекомбинации некоторых радикалов и различными в различных процессах синтеза.

Более стабильны с точки зрения концентрации неспаренных электронов парамагнитные соединения металлов, неспаренный электрон в молекуле которых относится к внутренним орбиталям и не может играть сколь-нибудь заметную роль в малоэнергетичных химических процессах.

Итак, недостаточное внимание к методическим аспектам измерения парамагнетизма нефтеподобных объектов может иметь далеко идущие последствия, вплоть до научных некорректностей.

Покажем, что вопросы измерения количества парамагнетиков связаны с вопросами количественного эталонирования, природой измеряемого объекта и его количеством в ампуле, воспроизводимой точностью установки ампулы в резонаторе.

Сигнал ЭПР пропорционален мощности, поглощенной образцом. Мощность, в свою очередь, пропорциональна среднеквадратичной напряженности магнитной составляющей СВЧ-поля в образце, а более точно – магнитной компоненте СВЧ-поля, перпендикулярной постоянному магнитному полю. Как по оси ампулы, так и по любым осям ее сечения мощность СВЧ-поля изменяется синусоидально, что сразу приводит к требованиям максимально точной установки ампул и их строгой идентичности. Кроме того, поскольку диэлектрическая проницаемость образца, материала ампулы, в которую он помещен, и воздушно-го заполнения остального объема резонатора значительно различаются, становятся ясными необходимость идентичности толщины стенок ампул и неприменимость эталона, спектр которого записывается в течение отдельного цикла развертки магнитного поля. Но даже применение квазивнутреннего эталона еще не стандартизует спектры до такой степени, когда их можно было бы считать полностью нормированными. Для этого необходимо произвести нормировку частоты СВЧ-поля к какой-либо единой величине и соответственно пересчитать точки развертки постоянного магнитного поля. Подобные ухищрения делают

регистрацию и интерпретацию спектров ЭПР нефтеподобных систем не таким простым делом, как это представляется при поверхностном знакомстве (см., например, [40]).

3.2.2. Ампулы

Наилучшие материалы для ампул с точки зрения их диэлектрических свойств – кварц и фторопласт [41]. Поскольку различные ампулы должны иметь возможно более близкие геометрические размеры, их внутренний и внешний диаметры необходимо шлифовать до достижения идентичности. Для этого применяют изготовленные на токарном

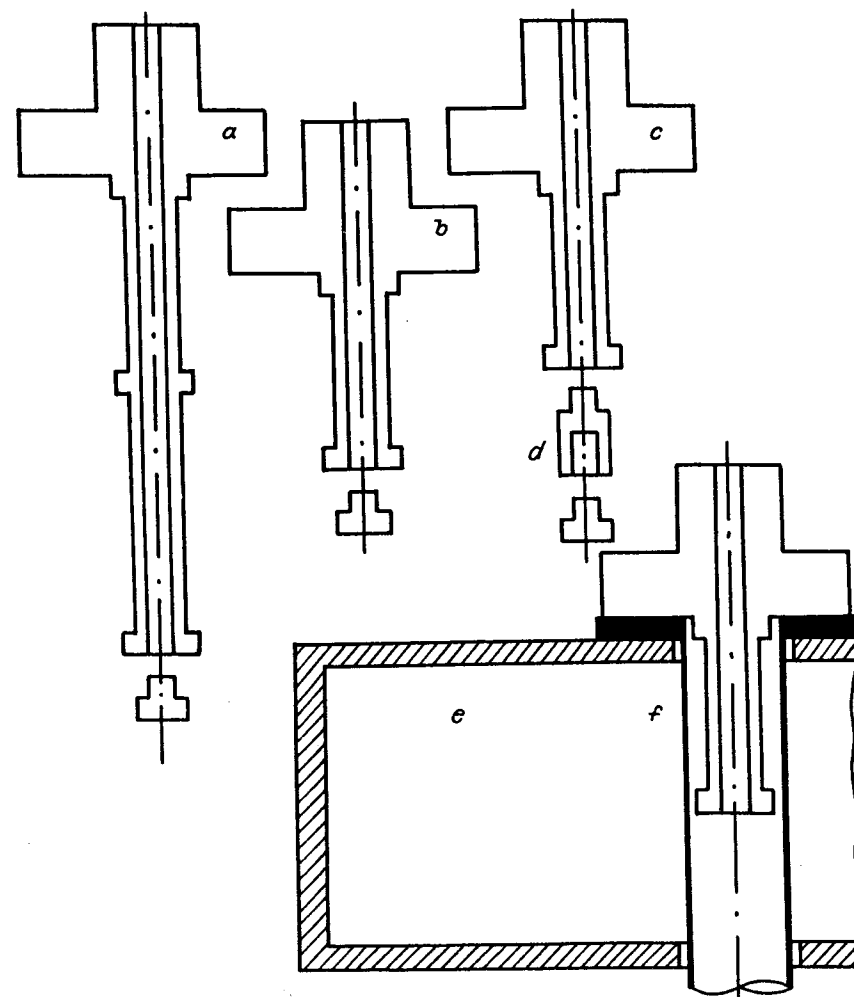


Рис. 3.2.1. Типы ампул из фторопласта (a – d), используемых при регистрации спектров ЭПР. d – ампула для малого количества образца; e – резонатор; f – направляющая трубка для установки ампул.

станке калибры, с помощью которых регулярно проверяют размеры в процессе шлифовки ампул. В лабораторных условиях шлифовка осуществляется на стержнях и трубках из отожженного железа (заметим, что идеальным материалом служит серый чугун). Готовые шлифованные трубки можно закрывать пробками из фторопласта. Ампулы из фторопласта также хорошо зарекомендовали себя в работе, однако ввиду больших коэффициентов объемного расширения фторопласта ампулы из этого материала можно применять для термических опытов только после специальной тепловой калибровки. На рис. 3.2.1 показаны различные конструкции ампул из фторопласта [33]. Для измерений ампулы заполняют образцом так, чтобы его верхний и нижний уровни выступали за границы резонатора на $1/3$ диаметра. Большое количество образца не вносит погрешности в измерение, меньшее же даст ошибку. В таком методе единицей измерения являются спины на сантиметр в кубе. Очень малые количества образца необходимо помещать в специальные ампулы, фиксирующие его в геометрическом центре резонатора. Из-за больших трудностей воспроизводимой установки образца таким способом ошибка измерения увеличивается до нескольких сотен процентов.

Кварцевая ампула с образцом и фторопластовой пробкой должна располагаться в центре резонатора (центрироваться) с помощью направляющей трубки, которая фиксирует оба конца ампулы.

3.2.3. Эталон

Использование квазивнутреннего эталона — рубинового стержня [40, 41], установленного "наглухо" в резонаторе, дает возможность проводить измерения, не зависящие от диэлектрических параметров образца.

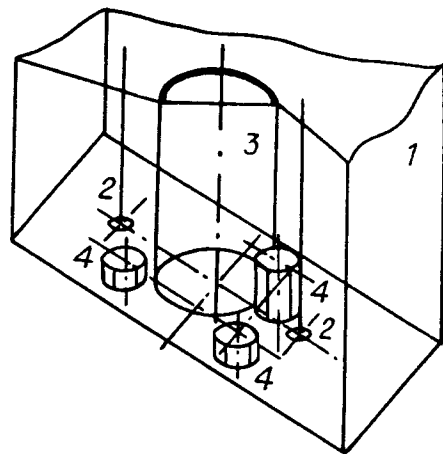
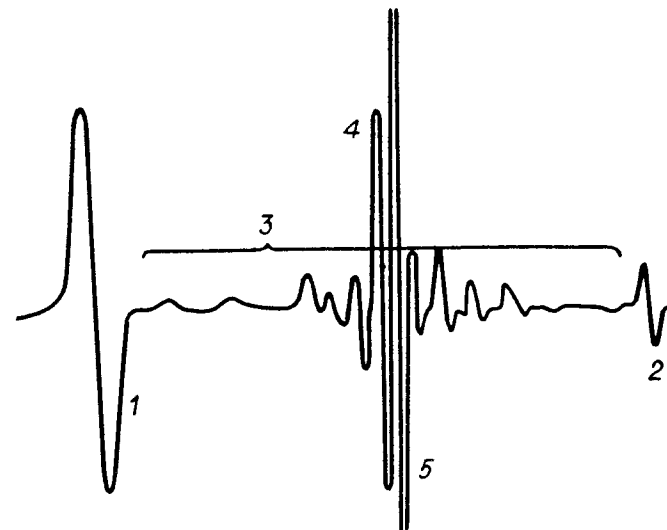


Рис. 3.2.2. Схема резонатора ЭПР-спектрометра с встроенными рубиновыми стержнями.
1 — корпус резонатора; 2 — модулирующие стержни; 3 — направляющая трубка для установки ампул; 4 — рубиновые стержни.

Конструктивно резонатор выполнен так, как это показано на рис. 3.2.2. Прямоугольный или цилиндрический резонатор содержит в качестве модулятора тонкие стержни (на рисунке их два), расположенные параллельно оси ампулы с образцом и замкнутые в петлю. Рядом с ампулой около стержней высокочастотной модуляции наглухо вмонтированы цилиндрические рубиновые стержни (на рисунке — три), оптические оси которых параллельны оси ампулы. Рубины установлены так, чтобы их сигналы располагались "рядом" со спектром исследуемого образца и чтобы все сигналы записывались за один

Рис. 3.2.3. Спектр ЭПР гудрона с эталонированием на рубинах: 1, 2 — пики поглощения рубиновых стержней; 3, 4 — мультиплет спектра ванадиловых комплексов; 5 — синглет спектра свободных радикалов.



прием. Интенсивность сигналов рубинов можно менять за счет глубины их погружения в резонатор. Наибольший динамический диапазон измерений достигается при соотношении интенсивностей их сигналов 1: 10: 100.

На рис. 3.2.3 показан типичный спектр ЭПР нефти, содержащей ощутимые количества ванадия, с сигналами эталонных рубинов.

Тарирование сигнала рубиновых стержней для различных ампул проводится с помощью промежуточных эталонов — нефтепродукта с известным содержанием ванадия, синтезированных солей металлов с атомом металла, содержащего во внутренней электронной оболочке хотя бы один неспаренный электрон, или очень стабильных не димеризующихся радикалов.

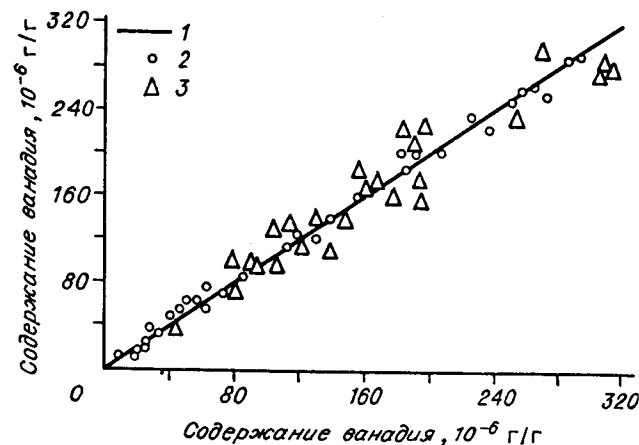
Воспроизводимость измерений при этом получается не хуже 3% при ручной обработке спектра и 1,5% при машинной, если учтены все особенности, связанные с правильной установкой уровня ВЧ-модуляции и величины СВЧ-мощности и с правильным заполнением ампул.

3.2.4. Измерения и подготовка образцов

Интересно сравнить данные, полученные из спектра ЭПР, для ванадия в различных нефтях с данными, полученными химическим и атомно-абсорбционным методами. На рис. 3.2.4 представлены такие характеристики, которые показывают преимущества метода ЭПР при определении ванадия в нефтепродуктах.

Тарирование проводилось с помощью гудрона >540 °С арланской товарной нефти с известным количеством ванадия (0,0546 мас.%); точки для нефтей хорошо ложатся на корреляционную линию для этого гудрона, выходящую из начала координат, что подтверждает гипотезу о пропорциональности общего и парамагнитного ванадия для испытан-

Рис. 3.2.4. Корреляционная зависимость данных по количеству ванадия в нефтях и нефтепродуктах, полученная ЭПР (1), химическим (2) и атомно-абсорбционным (3) методами.



ного набора образцов и позволяет применять данную калибровку для измерения парамагнитных характеристик любых нефтей.

Сопоставление площадей под интегральными кривыми поглощения рубинов и ванадия (имеется в виду полностью проинтегрированный спектр ванадия) дает возможность протарировать каждый рубиновый сигнал и использовать характеристики квазивнутренних эталонов для вычисления количества ванадия и неспаренных электронов на миллилитр образца. Точность тарирования рубиновых эталонов зависит от качества оценки содержания ванадия и плотности гудрона-эталона. Многократные измерения содержания ванадия в арланском гудроне спектральным и химическим методами позволили получить результат с ошибкой менее 5% абс. Таков же порядок ошибки тарирования рубиновых стержней и определения парамагнетизма и количества ванадия для жидких и вязких образцов, которые могут быть залиты в ампулы или (при большой вязкости) набраны с помощью вакуумного насоса через открытый конец ампулы (см. работу [42]).

Воспроизводимость данных по парамагнетизму возрастает до 1,5% относительных при измерении хорошо гомогенизированных образцов и снижается до 20 – 30% для сыпучих, твердых и высоковязких образцов, которые не могут быть помещены в ампулы гомогенно: коксов, углей, асфальтенов, окисленных битумов, неомогенных продуктов пиролиза и т.д. Образцы, обладающие электропроводностью, необходимо тщательно размалывать и изолировать каждую частичку размола от другой. Изоляция алифатическим растворителем применялась ранее при исследованиях парамагнетизма прокаленных коксов [43, 44]. В дальнейшем для упомянутого типа образцов использовался непарамагнитный вазелин. Для учета доли разбавления нужно знать плотности вазелина, образцов, их массы и учитывать, что площадь под кривой поглощения пропорциональна парамагнетизму единицы объема образца.

Уместно отметить также, что парамагнетизм растворенного нефтепродукта не соответствует парамагнетизму исходного образца, поэтому растворение не может служить способом гомогенизации образца ввиду процессов гомолиза [33, 45].

Приведем оценку парамагнетизма различных нефтяных систем с использованием указанного методического подхода, сп/г:

прямогонные бензины	10^{15}
бензины термкрекинга и коксования	$10^{15} - 10^{17}$
сырые нефти, прямогонные тяжелые газойли	$10^{17} - 10^{18}$
газойли коксования	10^{18}
остатки перегонки	$10^{18} - 10^{19}$
асфальтены	$10^{19} - 10^{21}$
карбены	$10^{20} - 10^{22}$
карбониды	$10^{21} - 10^{23}$
сырые коксы	$10^{20} - 10^{21}$
прокаленные коксы (600 °C)	$10^{20} - 10^{22}$
прокаленные коксы (2200 °C)	$10^{18} - 10^{19}$ – линия поглощения электронов проводимости (Дайсона).

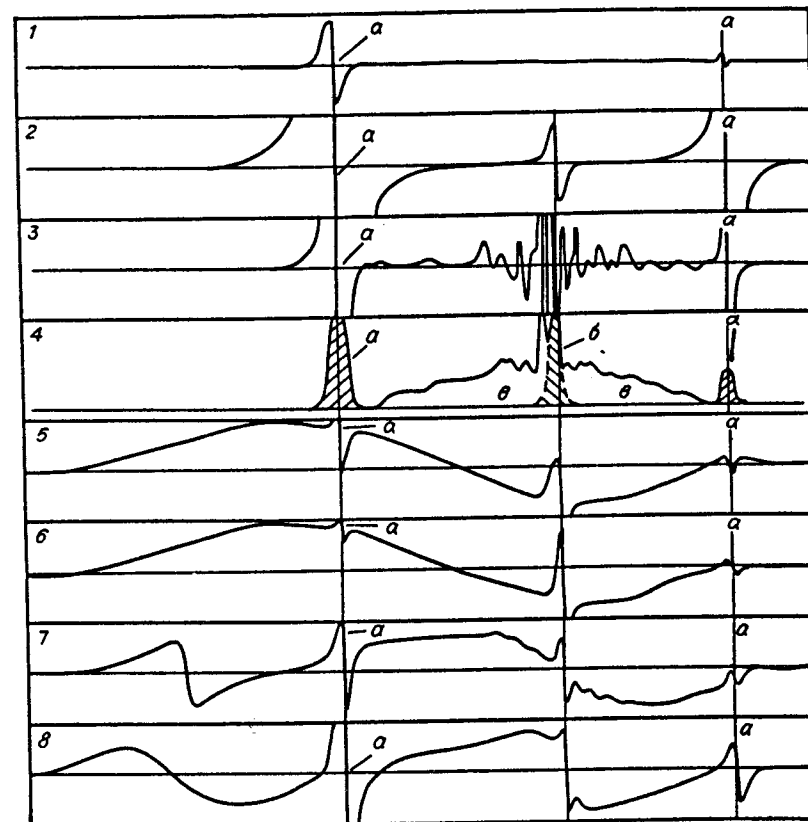


Рис. 3.2.5. Спектры ЭПР некоторых нефтеподобных систем.

Длина волны λ приведена к 3,2 см; эталоны интенсивности – рубины; их линии поглощения (а) слева направо соответствуют 220 и 406 мТл. 1 – спектр пустой ампулы; 2 – бензин и к.-180 термкрекинга; 3 – фрагмент спектра нефти месторождения "Полуденное", скв. 11; 4 – интегральная кривая спектра 3 (б – радикалы, в – ванадилы); 5 – спектр нефти месторождения "Арчинское", скв. 41; 6 – отложения в устьях скважины (794, Стржевой); 7 – торф месторождения "Карбышевское"; 8 – нефтяная система с хлорным железом.

Для иллюстрации на рис. 3.2.5 приведены спектры ЭПР различных образцов нефтеподобных объектов. Обсуждение спектров выходит за рамки данного раздела и будет проведено дальше.

3.3. Методические особенности ЯМР нефтяных дисперсных систем

3.3.1. ЯМР образцов, содержащих парамагнитные молекулы

Широко распространенные методы изучения молекулярных структур с помощью ядерного магнитного резонанса нашли свое применение и в нефтяном деле. Однако теоретические положения ЯМР-спектроскопии, которые не играют роли при исследовании простых органических смесей или контроле результатов синтеза и открытия структуры молекул, становятся существенными при получении спектров тяжелых остатков и в еще большей мере асфальтенов – осадка-концентрата парамагнитных молекул.

Ранее в литературе [46–48] указывалось, что спектр ЯМР парамагнетиков на обычном оборудовании ненаблюдаем. Этот факт имеет глубокий смысл при исследовании осадков нефтяных дисперсных систем (НДС) – асфальтенов, являющихся концентратом парамагнитных молекул [48, 49]. Если спектр ЯМР таких продуктов регистрируется, то он всегда малоинтенсивен и никак не может характеризовать исследуемое вещество целиком. Следовательно, использование спектров ЯМР для интегрального структурного анализа (ИСА) без количественного эталонирования не может быть признано корректным. Справедливости ради стоит отметить, что некоторые асфальтены (например, остаточных нефтей) действительно не дают спектров ЯМР. Некоторые нефти палеозоя имеют сильно уширенный малоинтенсивный спектр ЯМР, в котором практически отсутствует разрешение. Оба случая соответствуют парамагнетизму порядка 10^{21} сп/мл.

Рассмотрим некоторые аспекты ЯМР-спектроскопии парамагнитных объектов согласно теоретическим положениям [50 – 58]. В основном будем следовать [52]. В парамагнитных молекулах при их ЯМР-изучении атомное ядро взаимодействует с двумя магнитными полями – внешним полем H_0 и внутренним полем, создаваемым неспаренным электроном в точке расположения ядра (сверхтонкое электронно-ядерное взаимодействие). Поэтому магнитная составляющая энергии ядра E складывается из двух компонент: зеемановской энергии и энергии контактного сверхтонкого взаимодействия:

$$E = -\hbar \nu_n H_0 m_n - \hbar a \nu_n m_e m_n, \quad (3.3.1)$$

где ν_n и ν_e – гиромангнитные отношения для ядра и электрона; m_n и m_e – проекции ядерного и электронного спинов на направление внешнего поля H_0 ; a – константа контактного сверхтонкого взаимодействия (СТВ); \hbar – постоянная Планка.

Электрон и ядро взаимодействуют как магнитные диполи, и энергия такого дипольного анизотропного сверхтонкого взаимодействия

полностью усредняется молекулярным вращением частицы в случае расположения электрона на орбиталях с узлом в ядре (π -орбитали) и не усредняется в случае существенной плотности в ядре (σ -орбитали).

При акте резонанса поглощается энергия ΔE , соответствующая переориентации ядра между двумя зеемановскими уровнями ($\Delta m_n = -1$):

$$\Delta E = -\hbar \nu_n H_0 - \hbar a \nu_n m_e. \quad (3.3.2)$$

Почленное деление этого уравнения на $\hbar \nu_n$ позволяет определить напряженность магнитного поля H , при которой наблюдается ядерный магнитный резонанс парамагнитной частицы:

$$H = H_0 + a m_e (\nu_e / \nu_n). \quad (3.3.3)$$

Расчет с использованием (3.3.3) показывает, что неспаренный электрон сдвигает линию ЯМР парамагнитной частицы на величину ее собственного магнитного поля $H_{\text{пар}} = \pm 1/2 a (\nu_e / \nu_n)$ в соответствии с ориентацией электрона против поля ($m_e = -1/2$) или по полю ($m_e = +1/2$). Поскольку $\nu_e / \nu_n \approx 660$ и $a = 1+10$ Э для органических радикалов, сдвиг линий ЯМР достигает $10^3 - 10^4$ Э, так что в условиях ЯМР обычного типа линии поглощения "выходят" далеко за пределы рабочего диапазона прибора.

Частота ЯМР

$$\omega = \nu_n H, \quad (3.3.4)$$

а из уравнения (3.3.3) следует, что частота ларморовской прецессии ядра в поле электрона

$$\omega_{\text{пар}} = \nu_n H_{\text{пар}} = 1/2 a m_e \nu_e. \quad (3.3.5)$$

В условиях гомолитических процессов нередко ситуация, когда время существования поля электрона у ядра настолько мало, что за период ларморовской прецессии ядра электрон успевает многократно изменить свою ориентацию около него. Тогда поле электрона и частота ларморовской прецессии ядра в этом поле усредняются и имеют следующие средние значения:

$$\tilde{\omega}_{\text{пар}} = \nu_n \tilde{H}_{\text{пар}} = 1/2 a \tilde{m}_e \nu_e, \quad (3.3.6)$$

\tilde{m}_e – усредненное по ориентациям электрона значение m_e :

$$\tilde{m}_e = \sum_{m_e=\pm 1/2} N_{m_e} m_e + \sum_{m_e=\pm 1/2} N_{m_e}. \quad (3.3.7)$$

Здесь N_{m_e} – заселенности электронных зеемановских уровней с $m_e = \pm 1/2$. Подставляя сюда равновесные (больцмановские) заселенности в поле H_0

$$N_{m_e} = \frac{N}{1 + \exp(2m_e \nu_e H_0 / kT)}, \quad (3.3.8)$$

получаем

$$\tilde{m}_e = -\hbar \nu_e H_0 / 4kT, \quad (3.3.9)$$

и напряженность магнитного поля H , в котором наблюдается ЯМР парамагнитной частицы, выразится в виде

$$H = H_0 - \hbar a (\nu_e / \nu_n) (\nu_e H_0 / 4kT). \quad (3.3.10)$$

Таким образом, флуктуирующее магнитное поле, создаваемое неспаренным электроном в центре ядра, вызывает смещение резонансной частоты данного ядра – парамагнитный сдвиг:

$$\Delta H = H - H_0 = - \hbar a (\nu_e / \nu_n) (\nu_e H_0 / 4kT). \quad (3.3.11)$$

Значение и направление сдвига определяются значением и знаком константы СТВ a : при положительном значении линия сдвигается в слабое поле, при отрицательном – в сильное. Парамагнитный сдвиг ЯМР наблюдаем, когда характеристическое время τ , по которому усредняется локальное поле электрона, много меньше периода ларморовской прецессии ядра в этом поле:

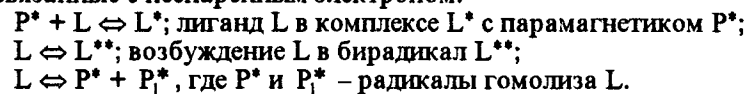
$$\tau \ll (a\nu_e)^{-1} \approx 3 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-8} \text{ с}. \quad (3.3.12)$$

В парамагнитных ядрах металлов переменной валентности усреднение поля электрона происходит за счет спин-решеточной релаксации электрона с характеристическим временем T_{1e} . В органических радикалах T_{1e} велико, поэтому наблюдать ЯМР радикалов можно только в концентрированных парамагнитных растворах или в кристаллах радикалов, где обменное взаимодействие электронов сокращает время спин-решеточной релаксации T_{1e} до $10^{-10} - 10^{-11}$ с.

Существуют радикальные короткоживущие комплексы, в которых усреднение полей разного происхождения идет за счет того, что лиганд, на ядре которого наблюдается ядерный резонанс, присоединяется поочередно ко многим радикалам, в которых неспаренные электроны ориентированы случайным образом – по направлению внешнего поля или против него. Такая быстрая смена радикалов лигандом эквивалентна быстрой переориентации электронного спина. Похожее явление можно наблюдать в условиях ЯМР ядер молекулы, подвергаемой обратимому гомолитическому превращению. Результатом превращения может быть либо радикальная пара в клетке в процессе рекомбинации, либо диамагнитная молекула в обратимом процессе перехода в триплетное состояние. Ядра таких молекул ведут себя подобно ядру лиганда комплекса с радикалом.

Характеристическое время существования поля электрона у ядра – время жизни описываемого комплекса или парамагнитного состояния τ_e , а условие наблюдения парамагнитного сдвига линий ЯМР соответствует неравенству $\tau_e \ll (a\nu_e)^{-1}$, которое обычно выполняется.

Органические молекулы, подвергаемые гомолизу или переходящие в триплетное состояние (или находящиеся в составе парамагнитного комплекса), таким образом, содержат ядра, попеременно связанные или не связанные с неспаренным электроном:



При этом ядро находится то в диамагнитной молекуле (в том числе не являющейся лигандом), то в парамагнитной (в том числе в лиганде парамагнитного комплекса, в возбужденном бирадикале, в радикале гомолитического процесса). В первом случае состояние молекулы свободно, частота ларморовской прецессии ядра ω_0 . В парамагнетике частота ларморовской прецессии (вследствие соотношения (3.3.10)) равна

$$\omega_L = \nu_n H = \nu_n H_0 - a\nu_e (\nu_e H_0 / 4kT). \quad (3.3.13)$$

Средняя частота ларморовской прецессии ядра с переменным состоянием (в диамагнитной и парамагнитной молекуле) определяется соотношением

$$\omega_0 = \omega_0 p_0 + \omega_L p_L, \quad (3.3.14)$$

где p_0 и p_L – молярные доли парамагнитных и диамагнитных молекул с рассматриваемым ядром; $\omega_L = \nu_n H_0$; ω_L известно из (3.3.13). Подставляя его в (3.3.14) получаем

$$\omega = \omega_0 - a\nu_e (\nu_e H_0 / 4kT) p_L, \quad (3.3.15)$$

или, выражая ларморовские частоты через напряженности поля, имеем

$$H = H_0 - \hbar a (\nu_e / \nu_n) (\nu_e H_0 / 4kT) p_L, \quad (3.3.16)$$

т.е. парамагнитный сдвиг

$$\Delta H = H - H_0 = - \hbar a (\nu_e / \nu_n) (\nu_e H_0 / 4kT) p_L = \Delta_0 p_L \quad (3.3.17)$$

зависит от собственного парамагнитного сдвига в комплексе (или молекуле в триплетном состоянии) Δ_0 и от молярной доли комплексов (или молекул, перешедших в триплетное состояние).

Парамагнитный сдвиг в миллионных долях (мд) записывается следующим образом:

$$\delta = \Delta H / H_0 = - \hbar a (\nu_e^2 / 4\nu_n kT) p_L = \alpha \alpha p_L. \quad (3.3.18)$$

где α , выраженная через ν_e , ν_n и kT , равна 75 мд/Э для протонов и 300 мд/Э для ядер ^{13}C при 300 К. Константа СТВ a выражается в эрстедах.

Динамическое поведение системы ядерных спинов и магнитных моментов описывают процессами продольной (спин-решеточной) или поперечной (спин-спиновой) релаксации. Продольная релаксация соответствует переориентации ядер относительно внешнего поля, т.е. переходам между зеемановскими уровнями, и сопровождается изменением заселенности этих уровней. В акте продольной (энергетической) релаксации изменение магнитной (зеемановской) энергии ядер компенсируется изменением тепловой энергии окружения (решетки).

Поперечная релаксация соответствует изменению частоты прецессии ядер. Если все ядра прецессируют в одной фазе и с одной частотой, то поперечные составляющие всех ядерных моментов складываются в один суммарный вектор, прецессирующий с ларморовской частотой. Случайные флуктуации локальных магнитных полей изменяют частоты прецессии ядер и, следовательно, нарушают фазы прецессии. В ре-

зультате вектор поперечной намагниченности становится многофазным.

Если поперечная релаксация индуцируется флуктуациями случайных магнитных полей вдоль направления внешнего поля, то продольная релаксация (переориентация ядерных спинов) – флуктуациями случайных магнитных полей, действующих перпендикулярно к ориентации спина. Характеристическое время продольной релаксации обозначают через T_1 , поперечной – через T_2 . Распределение флуктуирующих локальных полей, действующих вдоль направления внешнего поля, соответствует распределению резонансных частот ядра и, следовательно, определяет ширину линии ЯМР. Поэтому скорость поперечной релаксации $1/T_2$ служит мерой ширины линии.

В парамагнитных комплексах ответственными за ядерную релаксацию являются электрон-ядерные взаимодействия – дипольное и контактное. Случайные, флуктуирующие магнитные поля у ядра индуцируются временной зависимостью этих взаимодействий: дипольное модулируется молекулярным вращением комплекса, контактное периодически "включается" и "тушится" процессами образования и распада комплекса, а также гомолитическими реакциями: распад – рекомбинация, возбуждение – тушение.

Из теории ЯМР следует, что если r – расстояние между электроном и ядром, ω_n и ω_e – частоты ларморовской прецессии ядра и электрона, τ_c – характеристическое время модуляции дипольного взаимодействия молекулярным вращением (оно близко к периоду вращения и называется временем корреляции) и τ_e – время жизни комплекса (или время присутствия вблизи ядра неспаренного электрона), то для коротких времен τ_c и достаточно длинных τ_e характеристические времена продольной и поперечной релаксации ядра в парамагнитном обратимом комплексе связаны соотношениями

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1} \right)^* P_L + \left(\frac{1}{T_1} \right) P_0, \quad (3.3.19)$$

$$\frac{1}{T_2} = \left(\frac{1}{T_2} \right)^* P_L + \left(\frac{1}{T_2} \right) P_0, \quad (3.3.20)$$

где парамагнитная составляющая отмечена звездочкой.

Из этих соотношений видно, что если органическая молекула имеет ядро, которое в силу либо гомолитических процессов, либо реакций комплексообразования находится периодически в диамагнитной и парамагнитной частицах, то скорость релаксации складывается из двух составляющих: парамагнитной и диамагнитной.

Не вдаваясь в подробности по поводу вычисления времен релаксации, отметим лишь, что в общем случае:

- ЯМР парамагнитных молекул в обычных условиях ненаблюдаем (в нефтяных системах – асфальтенах, сильно обогащенных неспаренными электронами);

- ЯМР молекул, периодически находящихся в области действия неспаренного электрона, дает сильно уширенные и сдвинутые линии, что относится как к обратимым комплексам диа- и парамагнитных молекул, так и к диа- и парамагнитным молекулам в гомолитических обратимых процессах. Это молекулы, непосредственно контактирующие с парамагнитными и образующие волежит парамагнетиков оболочки (в нефтяных системах так себя ведут молекулы смол);
- ЯМР молекул, не контактирующих с парамагнитными частицами, не имеет особенностей (для нефтяных систем это среда, в которую помещены ассоциативные комбинации парамагнитных и диамагнитных молекул).

3.3.2. Эталоны и измерение

В ЯМР необходимо эталонирование, подобное применению квазивнутреннего эталона в ЭПР-спектроскопии, поскольку, как было показано выше, при исследовании образцов с высоким содержанием парамагнетиков возможны некорректности при интерпретации спектров.

Лучшим эталоном мог бы служить "встроенный" в резонатор капилляр с серной кислотой, протоны которой поглощают в области 11 мд и, таким образом, не попадают в рабочую часть спектра ПМР. Конструктивно это может быть выполнено также в виде капилляра в рабочей ампуле, строгость установки которого в центре, однако, является специальным вопросом, особенно если измерению подвергаются высоковязкие образцы типа битума или гудрона.

В обоих случаях эталон тарируют с помощью известного вещества (например, чистого растворителя). Значение "цены" кислотного пика C_k определяют как среднее по нескольким растворителям, плотность которых приводят к одному (например, хлороформу):

$$C_k = K_{\text{раст}} \frac{S_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{S_{\text{раст}}} \frac{d_{\text{раст}}}{d_{\text{CHCl}_3}}. \quad (3.3.21)$$

Здесь $K_{\text{раст}}$ – концентрация протонов в растворителе (мас. %); d – соответствующие плотности растворителя и хлороформа при фиксированной температуре; S – интегральные интенсивности сигналов растворителя и кислоты. Приведем некоторые значения "цены" серно-кислотного пика протонов: ундекан – 0,508; гексан – 0,516; бензол – 0,494; толуол – 0,521; ацетон – 0,511; CHCl_3 – 0,523. Среднее значение $C_k = 0,509$.

Поскольку растворитель и серная кислота обладают объемным температурным коэффициентом расширения, при работе в различных температурных условиях необходимы корректировки (это относится и к исследуемому образцу). Естественно, применение ампулы с серной кислотой, "наглухо" вмонтированной в резонатор, и рабочих ампул, идентичных по внутреннему диаметру и по отсутствию эксцентриситета,

дает результаты, приблизительно на порядок лучшие. Но не всем доступна такая конструктивная переделка спектрометра.

Сведения по элементному анализу количества водорода и по данным ЯМР протонов для различных нефтей и для образца асфальтенов приведены в табл. 3.3.1.

Заманчивым выглядит эталонирование количества углерода методом ЯМР ^{13}C . Однако в связи с большими разбросами соединений нефтяных систем по временам релаксации практическое осуществление последнего требует большой методической работы. Подробности применения эталонов в ЯМР нефтяных систем описаны в работах [53, 54].

На рис. 3.3.1 приведен ряд спектров ЯМР протонов нефтяных систем, полученных на приборах BS-486 и BS-497C. Данные, приведенные

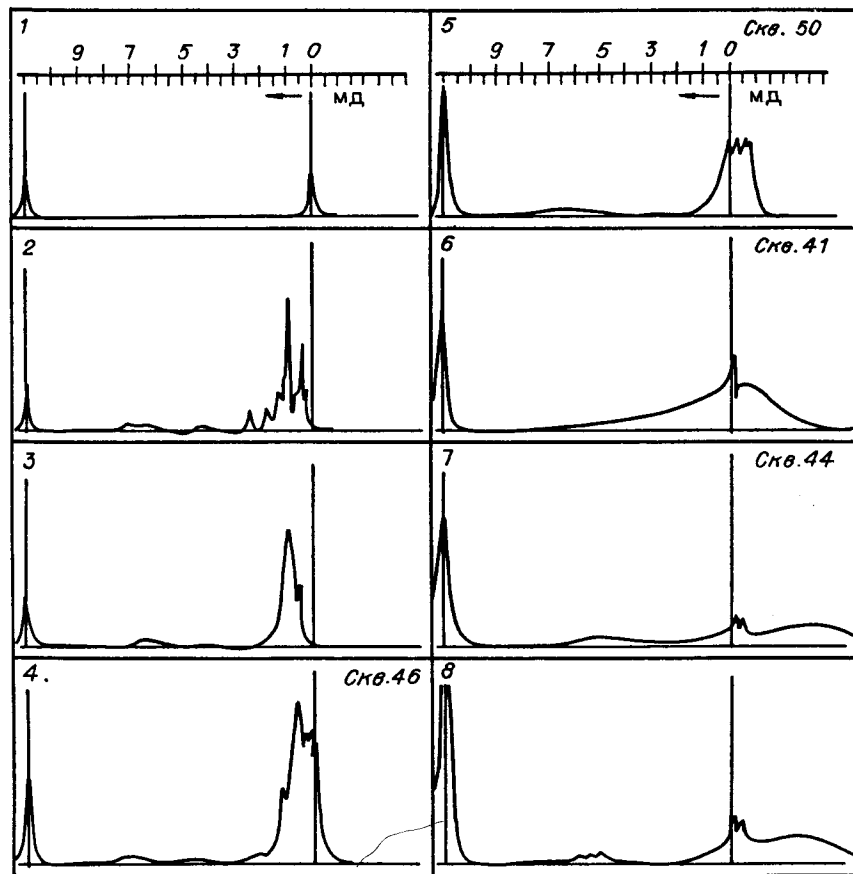


Рис 3.3.1. Спектры ЯМР протонов ампулы с ГМДС (1); бензина (2) и тяжелого газойля (3) крекинг-остатка западно-сибирской товарной смеси; нефтей Арчинского месторождения (4-7) и асфальтенов с 5%-й добавкой четыреххлористого углерода, полученных из гудрона >450 °C туймазинской товарной смеси (8).

Эталон интенсивности – серная кислота в капилляре. Спектры получены без растворителя с эталоном интенсивности и с внешним стандартом стабилизации поля.

на рисунке и в табл. 3.3.1, хорошо согласуются с теорией. Совместное применение эталонированных ЯМР- и ЭПР-методов дает дополнительные возможности для изучения нефтяных дисперсных систем. Кроме того, представленный материал показывает, сколь заметно на результаты влияют гомолитические процессы при применении растворителей, и если необходимо изучать нефтяную систему как коллоидную, то нужно строго контролировать ее при различных операциях разбавления, внесения внутренних эталонов и т.д. Подробное обсуждение указанных вопросов – в последующих главах.

Таблица 3.3.1

Содержание водорода в различных нефтяных системах по данным ЯМР с эталоном и элементного состава, мас. %

Образец	Плотность, г/см ³	Н, %		ПМЦ, 10 ¹⁸ , см/г
		по ЯМР	по элементному составу	
Самотлорская нефть	0,8412	12,6	12,6	4,88
Новопортовская нефть	0,9252	11,3	11,9	7,29
Останинская нефть	0,8456	12,0	12,6	2,17
Русская нефть	0,9396	11,4	12,0	4,92
Федоровская нефть	0,8759	12,1	12,1	4,57
Масло И-20а	0,8673	13,1	12,9	—
Асфальтены	—	5,8	7,4	94,5

3.4. Особенности измерения степени кристалличности нефтяных дисперсных систем методом рентгеновской дифракции

Организация структуры коллоидной частицы в гомолитах предусматривает локализацию в ее центре такой молекулы, которая своим силовым воздействием упорядочивала бы окружающие молекулы определенным образом. Это может быть центрально-сферическая организация, где размеры окружающих молекул безразличны, или пачечная структура, где каждый лист пачки имеет значительную двумерную протяженность. Данные масс-спектрометрии показывают, что молекулы в нефтяных асфальтенах обладают сравнительно небольшой массой. В то же время метод структурных параметров (интегрального структурного анализа) базируется на пачечной структуре, которая приписывается не только асфальтенам, но и смолам. Поэтому выяснение вопроса о соотношении пачечного и центрально-сферического строения коллоидных частиц НДС приобретает актуальный смысл с далеко идущими последствиями.

В предлагаемом читателю разделе поднимаются вопросы структурной организации нефтяных дисперсных систем с помощью рентгеновской дифракции. Разработана методика рентгенодифракционного определения доли аморфной и кристаллической фаз в объектах типа асфальтенов, коксов, пеков и т.д. Показано, что в плане рентгеновской дифракции асфальтены являются аморфными образованиями с незначительной примесью кристаллической фазы, составляющей 4–5 мас. %.

Исходя из полученных результатов, рассмотрение всего осадка асфальтенов, а тем более смол с позиций "пачечного" или "блочного" строения, некорректно.

3.4.1. Состояние исследований аморфной и кристаллической фаз в асфальтеноподобных объектах. Методические некорректности

Активное использование метода рентгеновской дифракции для исследования углеродистых материалов началось в 50-е годы нашего столетия. Обширный обзор ранних дифракционных исследований аморфных саж и углей выполнен Эргуном и Тьенсуу [55], по нефтяным системам – Эрдманом и Вендером [56]. Уоррен [57] первым разработал и скорректировал форму, положение и интенсивность полос с размерами слоев. Лэбут [58] показал, что нефтяные асфальтены дают рентгенограмму, характерную для аморфных веществ. Нелленштейн первым заметил полосу, соответствующую межплоскостному расстоянию 0,35 нм, и подобие этой характеристики для нефтяных асфальтенов и аморфных саж [59].

В начале 50-х годов независимо друг от друга Франклин [60] и Касаточкин [61] постулировали пачечно-бахромчатую (мицеллярно-бахромчатую или кристаллитную) модель строения углерода. Она получила развитие во многих работах, в рамках данной модели интерпретировались практически все экспериментальные данные. Бурное развитие науки о структуре углеродного вещества за последние 45 лет давало жизнь и новым концепциям строения.

На сегодняшний день стало совершенно ясно, что структура углеродного вещества неисчерпаемо разнообразна [62], а доминантой ее является технология получения углеродсодержащего материала: это может быть аморфный углерод в виде лент, скрученных стержней; участки графитовой упаковки; участки с упаковкой, близкой к алмазу, и т.д. Тот факт, что кристаллические графиты и алмазы (двух-, трех- и многослойные) – только некоторые из форм существования полимерного углерода, сейчас уже является бесспорным. Кристаллический карбин, содержащий углеродные цепочки между узлами разветвления, – такая же реальность, как графиты и алмазы. И хотя тенденция втискивать все многообразие неалмазных полимерных форм углерода в прокрустово ложе графитов сохранилась до сих пор, опыт указывает на существование необозримо большего множества кристаллических форм углерода.

Электронная подсистема кооперированной системы атомов углерода весьма лабильна. Она характеризуется множеством метастабильных состояний [62], возможны переходы из одного состояния в другое даже при фиксированной конфигурации ядер. Координация одного атома с другими может быть различной и характеризоваться разными координационными числами (чаще всего 2–4, однако возможны и другие значения Z). В этом смысле однокомпонентное вещество, состоящее, казалось бы, из одинаковых атомов C, в действительности правильнее рассматривать состоящим из разнотипных атомов, не тождественных друг другу. Возможные комбинации даже трех сортов атомов углерода

(в действительности их больше) весьма многочисленны и разнообразны; по существу, они представляют собой системы неопределенного состава, регулярного и нерегулярного строения [62].

Метод рентгеновской дифракции был в течение всего времени развития науки об углероде одним из предпочитаемых и результативных в проводимых исследованиях. Именно здесь накоплен огромный материал, который и стал базисом современных представлений об организации и структуре углеродного вещества [62]. Так, в химии угля достоверно показано [63], что в витринитах из битуминозных углей с содержанием 77–90% углерода нет конденсированных ароматических систем, здесь статистически реализуются все возможные для углерода типы связей. По оценкам, представленным в работе [64], объем графитоидов в природных углях и антрацитах не превышает 10%; основное место в их строении занимает линейно-связанный углерод.

Направление химии нефти оказалось более консервативным в восприятии последних достижений химии углерода. Несмотря на то, что в литературе неоднократно указывалось на ограниченность теории Уоррена и неправомочность попыток прямого определения структуры вещества (тем более аморфного) по положению рефлексов на дифракционной картине [55, 56], даже сейчас появляются работы [65], интерпретирующие рентгеновские дифрактограммы нефтяных асфальтенов с априорных позиций "кристаллитов", т.е. устаревшей модели Уоррена для двумерно-упорядоченных структур. Дело в том, что согласно расчетам [55, 66], интерференционные функции ароматических и алициклических структур с небольшим количеством атомов углерода (до 30) близки по форме и различаются только положением максимумов – в алициклической молекуле они сдвинуты в сторону малых углов от положения графита. Для гибридной молекулы, состоящей из ароматических и алифатических структур, смещение практически не наблюдается. Таким образом, хотя положение и форма максимумов (002)-полосы на рентгенограммах свидетельствует о наличии конденсированных ароматических структур, они не могут служить однозначным доказательством присутствия только ароматических структур, а "совпадение" положений рефлексов от "аморфных" типов углерода (таких, как шунгит, стеклоуглерод, сажи и т.д.) и от кристаллического графита во многом носит случайный характер [67].

Что касается интерпретации γ -полосы, то на сегодняшний день она воспринимается как индикатор цепочечного (и ленточного) углерода [62, 63, 67]. Такая трактовка γ -полосы предполагает существование не только отдельных поперечных фрагментов, но и целых областей их плотной и частично регулярной упаковки.

Результаты исследования нефтяных объектов инструментальными методами служат исходными материалами для построения и подтверждения теоретических выводов и концепций. Так, на основе данных рентгеновской дифракции асфальтенов базируется одно из направлений метода структурных параметров, допускающих наличие блоков (пачек) с 4–5 молекулярными слоями.

В связи с изложенным становится понятной необходимость внимательного отношения исследователей к методическому материалу в работах по рентгеновской дифракции асфальтенов, а также использования современного теоретического фундамента для интерпретации результатов.

Обратимся к работе [68], на которую чаще всего ссылаются приверженцы кристаллитов, и тем методическим допущениям, которые приняты в ней – о симметричности полос (γ) и (002) и о соизмеримости их ширины. Так, авторами [68] указывается, что "...для упрощения процедуры разделения пика в области небольших углов

$$(\sin \theta/\gamma) = 0,02 - 0,20$$

...на γ -полосу и полосу (002)" с целью определения ароматичности с такими допущениями, методика "включает три потенциальных источника ошибок", а именно:

- неизвестна точная форма γ -полосы;
- полоса (002) симметрична только лишь после ее деления на

$$0,606 \left(\frac{2 \sin \theta}{\gamma} \right)^{-2};$$

- интенсивность полосы (002) не связана прямо пропорционально с размером частицы.

Особенно порочным (в аналитическом плане) оказалось допущение о соизмеримости полуширины обеих полос: (γ) и (002), тогда как известно, что полоса (002), если ее рассматривать в связи с отражением от кристаллической фазы, должна быть узкой [69]. Принимая допущение о соизмеримости полуширины полос, следует вести речь только о двух видах γ -полос, смещенных относительно друг друга, или, обратясь к объекту исследования, говорить о двух типах аморфных образований, если полоса (002) выражена не в виде узкого пика. Последнее принципиально для выяснения соотношения количества кристаллических образований и аморфной фазы.

Работа авторов [68] проведена без учета указанных особенностей, поэтому определение количества кристаллических образований в асфальтенах и оценка структурных параметров (поскольку они связаны с измерениями ширины полос (γ), (002), выполненными с неверным допущением) сомнительны. Термин "ароматичность", применяемый ими, также не отражает сколь-нибудь достоверного факта. Вязкие аморфные жидкости, застеклованные при низких температурах и содержащие только алкилфенантрены, не дают полосы (002) вообще, их отражения полностью сосредоточены в γ -полосе (точно так же, как полиоктилпидены с одним ароматическим кольцом или угли типа витринитов, не содержащие ароматических соединений).

3.4.2. Разработка методики измерения количества кристаллической фазы в асфальтеноподобных объектах

Поскольку вопрос о степени кристалличности или аморфности (в рентгеновском смысле), в частности асфальтенов, является принципи-

ально важным для теории химии нефти, нами предпринята попытка оценить ее более строго, нежели в работе [68]. При этом учтены следующие обстоятельства:

- на дифрактограмме регистрируется картина рассеяния как аморфной, так и кристаллической фазами образца (отражения γ и 002 соответственно). Отражение (002) с межплоскостным расстоянием от 0,35 до 0,38 нм, появляющееся в графите, саже, пеке, коксе и углях, считают характеризующим расстояние между слоями с решеткой типа графита; отражение (γ), наблюдаемое на дифрактограмме как гало, принадлежит аморфной части образца с расстоянием между квазиплоскостями 0,42 – 0,48 нм;
- ширины полос (002) и (γ) не сопоставимы; полоса (002) узка и относится к кристаллическим образованиям, γ -гало – широкая полоса аморфных структур.

В любом случае для характеристики полос необходимо опираться на какой-либо эталон, особенно когда природа полосы точно не определена. И если речь идет об ароматических "ковриках", собранных в "пачки", то эталоном может быть единственное вещество – графит, дающий узкую интенсивную (100) полосу на дифрактограмме в областях $2\theta = 23-29^\circ$, которая несравненно уже γ -гало, а ее интегральная интенсивность измеряется только как интенсивность узкой линии.

Что касается другой – "аморфной" – составляющей ароматических соединений, то ее отражения содержатся в γ -гало. Типичным представителем полностью аморфного образца, вообще говоря, может служить жидкость. В рентгеноструктурном смысле он является неупорядоченным до ближних порядков расстояний между молекулами (естественно, имеется в виду такой образец, который не проявляет жидкокристаллических свойств). Чтобы подчеркнуть то обстоятельство, что наличие рефлекса (002) не связано с обязательным наличием ароматических углеводородов в образце, в качестве эталона аморфной фазы выбраны две специально синтезированные смеси – полиоктилпидены и полиоктилфенантрены, которые как при комнатной температуре, так и будучи застеклованными в жидком азоте, давали только γ -полосу без каких либо признаков рефлекса (002).

Дифрактограммы асфальтенов в широких пределах ($2\theta = 2-60^\circ$) регистрировались дифрактометром ДРОН-3. Образец, предварительно растертый в агатовой ступке, помещали в алюминиевую кювету с бериллиевым окном толщиной 0,3 мм (применяли бериллиевую пластину обычной рентгеновской трубки типа БСВ), которое, в свою очередь, выполняло роль внутреннего стандарта интенсивности, используемого для расчета поглощения рентгеновского пучка при прохождении через образец. Кювету закрепляли на приставке ГП-13, которую располагали таким образом, чтобы плоскость кюветы (и плоскость образца!) в процессе всей съемки была перпендикулярна первичному рентгеновскому пучку (условие съемки на просвет). В процессе съемки образец вращался в своей плоскости для усреднения полученной картины дифракции.

Для исследования асфальтенов применяли излучение трубки БСВ-23 с медным анодом, монохроматизированное на приемной щели детек-

тора с помощью кварцевого монохроматора. Использовался довольно широкий пучок рентгеновских лучей (первая щель 1 мм, ширина приемной щели детектора 0,25 мм). Дифрактограммы получены при непрерывном сканировании счетчика со скоростью вращения 1–2 град/мин.

При съемке на просвет для достижения корректных результатов необходимо соблюдать следующие условия:

- учитывать рассеяние пустот кюветы и воздуха (иметь спектр пустой кюветы);
- использовать щели Соллера с малыми углами расходимости для уменьшения расходимости рентгеновского пучка как первичного, так и дифрагированного образцом;
- осуществлять не менее чем двухчасовой предварительный прогрев прибора для стабилизации излучения.

Так как при съемке использовался квазивнутренний эталон, то множитель поглощения не рассчитывали, ибо фон пустой кюветы вычитали из суммарного рассеяния образца. Интегральную интенсивность рассеянного излучения измеряли внутри ограничений "нулевая линия – кривая дифракции" с помощью планиметра в условных единицах.

Чтобы разделить кристаллические рефлексы образца и кривую аморфного рассеяния, начальное и конечное значения интенсивности

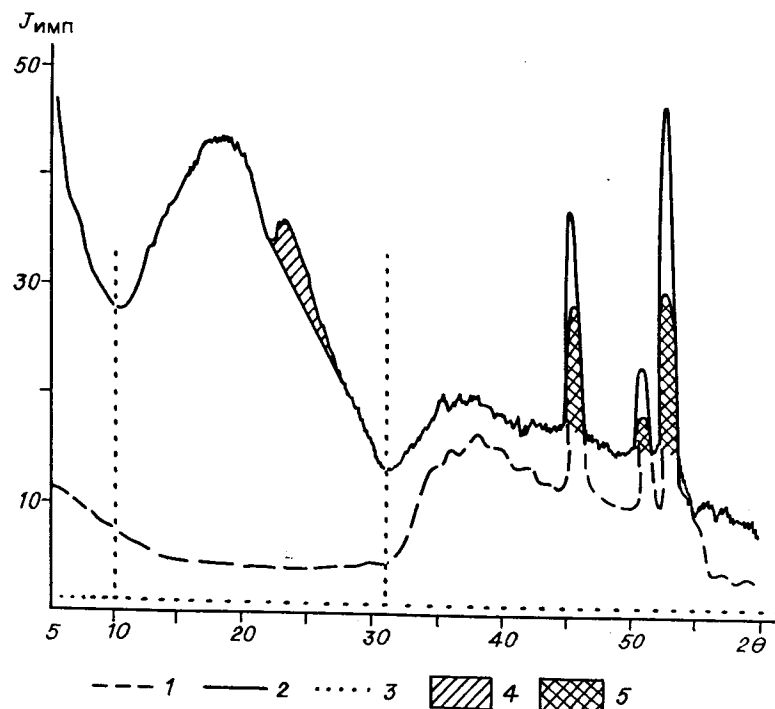


Рис. 3.4.1. Кривые рассеяния: пустой кюветы (1) и кюветы с образцом асфальтенов (2); 3 – нулевая линия; 4 – область кристаллической фазы асфальтенов; 5 – область рассеяния бериллия с асфальтенами.

кристаллической фазы на анализируемом интервале ($2\theta = 23\text{--}29^\circ$) соединяли прямой линией. Абсциссы соответствующих точек для разных образцов выбирали одинаковыми. Интегрированием площади под кривой, получающейся после вычитания фона пустой кюветы из экспериментальных данных, рассчитывали значения площадей $S_{кр}$ и $S_{аморф}$ (рис. 3.4.1).

Для каждого образца определяли коэффициент $K = S_{п.к}^{Be} S_{о.б}^{Be}$, где $S_{п.к}^{Be}$ – интенсивность рассеяния бериллия при съемке пустой кюветы в области ($2\theta = 46\text{--}53^\circ$); $S_{о.б}^{Be}$ – интенсивность рассеяния бериллия при съемке кюветы с образцом в той же области углов. Таким образом, бериллиевое окно не только позволяет эталонировать интенсивность, но и контролировать стабильность интенсивности первичного рентгеновского пучка.

Содержание кристаллической фазы в асфальтенах мало, поэтому допустимо аппроксимировать границу данной фазы на дифрактограмме прямой линией. Уместно отметить, что ошибка будет того же порядка и в том случае, если значения интенсивности рассеяния, обусловленного аморфной фазой, аппроксимировать полиномами 3-й – 5-й степени.

Разделение дублетов на пары примерно симметричных пиков выявляет максимумы при $2\theta = 18^\circ$, или $4,8 \text{ \AA}$, и при $2\theta = 26^\circ$ или $3,5 \text{ \AA}$. Первый относят к γ -полосе, второй – к полосе (002).

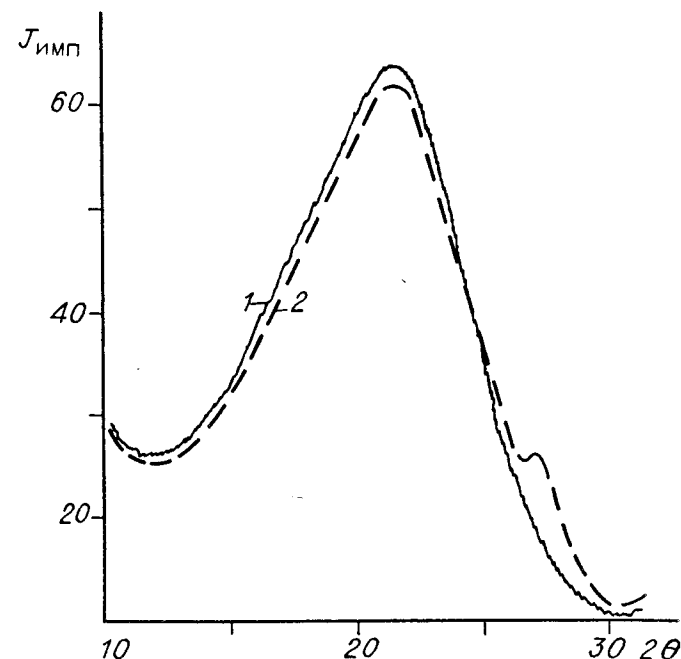


Рис. 3.4.2. Кривые рассеяния октилинденнов (1) и смеси 97% октилинденнов с 3% графита (2).

Для изучения природы γ -полосы нами проведено два эксперимента. Оба состояли в получении асфальтеноподобной кривой рентгеновской дифракции на компонентах с хорошо известной (определенной) структурой. Для этого выбрали смесь гомологов октилиндена и смесь гомологов октилфенантрена как представителей ароматических углеводородов, не содержащих графитовой упаковки. Оба объекта могут быть охарактеризованы как аморфные. Кривые для смеси гомологов октилиндена и октилфенантрена практически не зависят от соотношения веществ и содержат широкий максимум при $2\theta = 18^\circ$, но не имеют максимума (002) при $2\theta = 26^\circ$, тогда как кривая для графита показывает сильное отражение (002) при $2\theta = 26^\circ$, но не имеет γ -полосы.

Первый эксперимент заключался в суммировании полос для октилинденов и графита с таким расчетом, чтобы получить хорошее совпадение с кривой асфальтенов. Наилучшее совпадение с дифрактограммой асфальтенов из самотлорской нефти получено при соотношении масс октилинденов и графита 141 и 7 мг соответственно. На рис. 3.4.2 приведена дифрактограмма октилинденов одной из композиций.

Таблица 3.4.1

Значения $C_{кр}$ из дифрактограммы (в зависимости от добавки графита в октилинден и асфальтены, мас.%) и содержание пачечных структур по уравнению (3.4.2) без свободного члена, мас.%.
 $C_{кр} = \frac{S_{(002)}}{S_{(002)} + S_{(\gamma)}} \cdot 100$

Основное вещество	Содержание в смеси		$C_{кр}$	Содержание "пачек" (степень кристалличности)
	основного вещества	графита		
Октилинден	100,0	2,3	1,1	1,87
	97,7	3,0	1,9	3,61
	97,0	4,8	2,4	4,0
	95,2	5,0	3,0	5,0
	95,0	7,8	4,4	7,34
	92,0	—	3,4	5,68
Асфальтены	100,0	2	4,8	8,16
	98,0	5	6,4	10,68
	95,0	10	7,8	13,1
	90,0	12	10,2	17,2
	88,0	—	—	—

Второй эксперимент включал приготовление смесей октилинденов, асфальтенов и графита с последующим получением рентгеновских дифрактограмм. Процентное отношение отдельных компонентов приведено в табл. 3.4.1. Для серии сходных смесей аморфных и кристаллических веществ интегральные кривые для γ - и (002)-полос можно скоррелировать с количеством вещества, ответственного за тип рассеяния [70]:

$$C_{кр} = 100 \left(\frac{S_{(002)}}{S_{(002)} + S_{(\gamma)}} \right) \%, \quad (3.4.1)$$

где S — площади под соответствующими пиками, $C_{кр}$ — степень кристалличности.

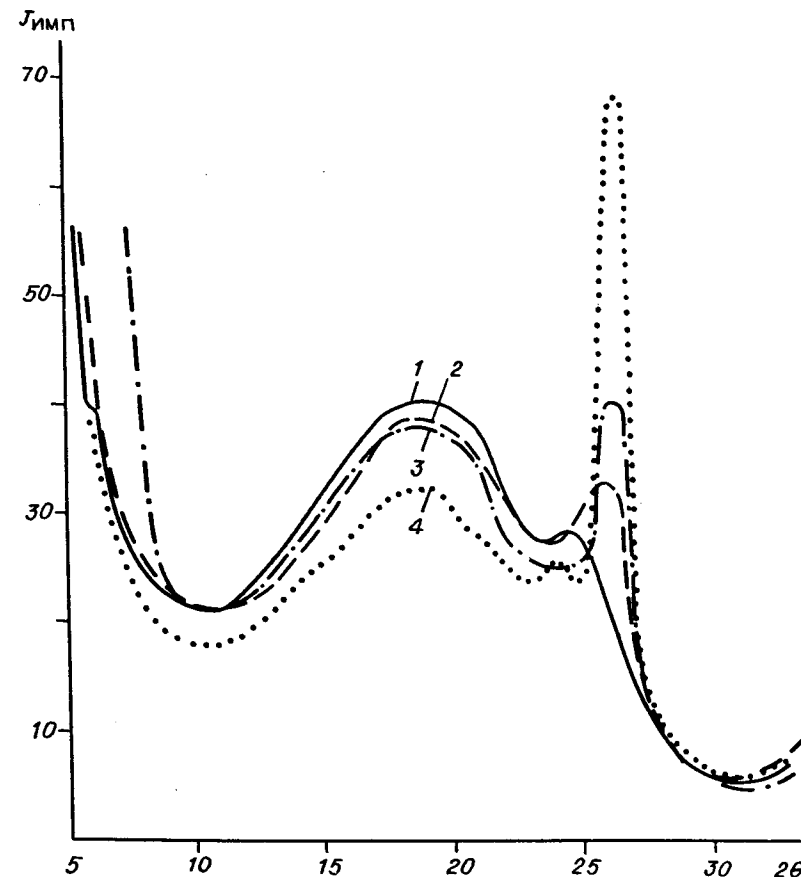


Рис. 3.4.3. Кривые рассеяния асфальтенов в смеси с графитом. Содержание асфальтенов, %: 100 (1), 95 (2), 90 (3), 80 (4).

В табл. 3.4.1 приведены значения $C_{кр}$ в зависимости от добавки графита (чистая кристаллическая структура) в искусственную смесь гомологов октилиндена (чистая аморфная структура) и в асфальтены. Хорошая корреляция между этими группами значений (подробно см. [71]), подтверждает, что максимумы γ и (002) отражений качественно и количественно соответствуют аморфной и кристаллической фазам.

О возможности определять степень кристалличности таким способом можно судить по результатам расчета последней в асфальтенах с искусственно введенной примесью графита (рис. 3.4.3). Полученные результаты позволили построить градуировочный график, в котором наклон прямых одинаков для любых видов асфальтенов, коксовых и других углеродистых материалов. График для асфальтенов самотлорской нефти приведен на рис. 3.4.4.

Градуировочная прямая 1 построена с помощью калибровочных смесей графита с асфальтенами в различных массовых соотношениях,

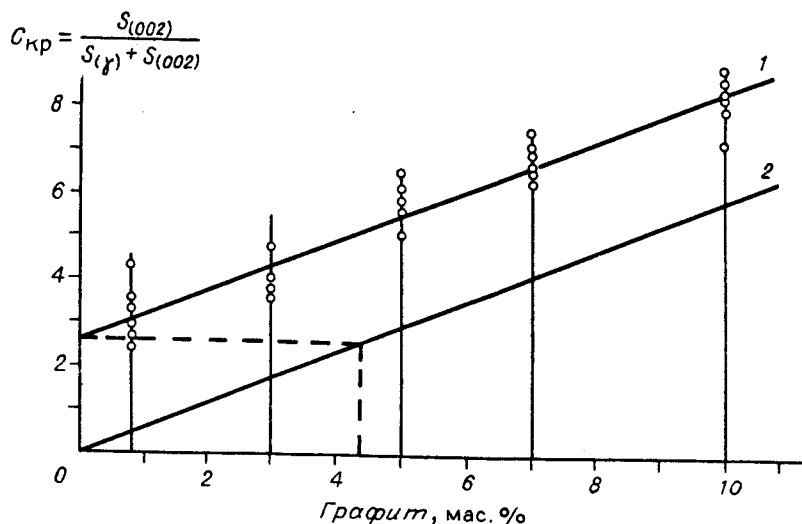


Рис. 3.4.4. Определение степени кристалличности в нефтеподобных объектах методом рентгеновской дифракции.

для каждого из которых рассчитывали значения $C_{кр}$. С помощью этих данных методом центра неопределенности [71] найдено уравнение связи

$$Y = 0,0239 + 0,006X, \quad (3.4.2)$$

градуировочная прямая 2 (см. рис. 3.4.4) получена удалением из уравнения (3.4.2) свободного члена. Точка пересечения прямой 1 с осью ординат имеет разные значения для различных асфальтенов или других углеродистых материалов. Для смеси полиоктиллинден или полиоктилфенантронов с графитом прямая проходила через начало координат и имела тот же наклон, что и для других углеродистых материалов. Изложенное свидетельствует о том, что точка пересечения прямой с осью ординат отражает содержание кристаллической фазы графитоподобного типа в исследуемых асфальтенах или другом углеродистом веществе без добавки графита. Таким образом, в пределах точности эксперимента градуировочный график, представленный на рис. 3.4.4, универсален и отражает возможность определения степени кристалличности в углеродистых материалах различного происхождения. Из него, в частности, видно, что содержание кристаллитов в асфальтенах из самотлорской нефти составляет 4,33% (точка пересечения штриховых линий на градуировочном графике).

Воспроизводимость результатов при обработке данных планиметром составляет 25% отн. для содержания 1–5% кристаллитов. При более высоком содержании кристаллитов относительная погрешность уменьшается до 10% отн. При необходимости точность методики может быть значительно улучшена, если считать информацию непосредственно в память компьютера и обрабатывать ее с помощью ЭВМ.

Приведенные точностные характеристики методики позволяют рекомендовать ее для применения в исследовании аморфно-кристалличе-

ского фазового состава углеродистых материалов, не содержащих алмазоподобных структур. Исследования пековых видов сырья и прокаленных углеродистых материалов, особенно в динамике их приготовления или поведения в режимах термообработки различного типа, могут дать интересные данные. В табл. 3.4.2 приведено содержание кристаллической фазы в различных углеродистых материалах.

Доля кристаллитов в асфальтенах нефтей лишь изредка превышает 5%, что никак не позволяет отнести их к структурам, состоящим нацело из пачечных образований.

Таблица 3.4.2

Степень кристалличности и соответствующее ей содержание "пачечных" структур в различных образцах, мас. %

Наименование образцов асфальтенов	$C_{кр}$ из дифрактограммы	Количество "пачечных" структур по калибровочному графику
Асфальтены самотлорской нефти	2,39	4,33
Асфальтит гудрона смеси западно-сибирской товарной нефти	1,4	2,2
Асфальтены ромашкинского гудрона	3,0	5,0
Асфальтены из гудрона арланской товарной смеси нефтей	1,7	2,7
Асфальтены бакинского рубракса	1,1	1,7
Асфальтит Карачаево-Елга	1,6	2,6
Асфальтены усть-балыкского гудрона	2,3	3,8
Асфальтены гудрона котур-тепинской нефти	3,2	5,2
Асфальтены дистиллятного крекинга-остатка котур-тепинской нефти	3,7	6,1
Асфальтены крекинга-остатка котур-тепинской нефти	4,05	6,7
Асфальтены арланского крекинга-остатка	6,0	10,0

Таким образом, вопрос определения доли кристаллических образований решен нами методически, однако при обработке рентгенограмм необходимо учитывать следующее:

- 1) если γ -максимум разбивается на две части соизмеримой ширины, то вместе с возможностью нахождения доли каждой необходимо считаться с тем, что в системе нет кристаллитов, т.е. нет максимума (002);
- 2) если наряду с γ -полосой имеется (002)-максимум, то ширина последнего много меньше ширины γ ; соотношение площадей γ - и (002)-полос дает возможность определения кристаллической доли;
- 3) если для асфальтенов имеет место ситуация, соответствующая прямой 2 (см. рис. 3.4.4), то доля кристаллитов равна нулю, если ситуация, соответствующая прямой 1, то доля кристаллитов вычисляется по вышеописанной методике.

В конце раздела уместно еще раз подчеркнуть, что в работе [68] нет никакого доказательства присутствия кристаллитов, т.е. структур с решеткой графита, поскольку рентгенограмма сажи, используемой в качестве стандарта, не соответствует структуре графита. В заключительном эксперименте, который по замыслу авторов [68] должен был с позиций рентгеновской дифракции характеризовать ароматические

соединения асфальтенов, получена полоса ($2\theta = 18^\circ$), соответствующая расстоянию 0,48 нм. Полосы (002) нет, т.е. нет трехмерной упорядоченности типа графита. И вся обсуждаемая проблема сводится к тому, что применявшийся в эксперименте полиэтилен и смесь ароматических соединений дают картину дифракции (гало с $d = 0,48$ нм), принадлежащую всем формам организации углерода. Следовательно, все рассуждения и выкладки, связанные с кристаллитами, некорректны, когда речь идет об асфальтенах, и уж совсем неприемлемы, когда речь идет о смолах.

3.5. Оптические спектральные методы и трудности, связанные с их применением для исследования нефтяных дисперсных систем

Нет смысла проводить обзор того громадного массива литературы, которая опубликована по применению электронной спектроскопии для исследования органических смесей. Однако использование этих методов для исследования смолисто-асфальтовых веществ связано с некоторыми методическими особенностями.

Разрушающие методы для исследования элементного состава и определения с той или иной степенью точности примесей микроэлементов технически просто и успешно осуществляются атомной абсорбцией (см., например, [72]). Применение оптических методов – ИК- и УФ-спектроскопии обычно не дает удовлетворительных результатов при обычных приемах анализа спектров. В работе [73] показана возможность спектроскопически определять параметры граничных молекулярных орбиталей, например потенциалов ионизации и сродства к электрону, оценивая интегральное поглощение фотонов в УФ- и видимой области. Это позволяет исследовать системы, для которых ранее количественная оценка указанных выше параметров даже не мыслилась, например асфальтены [73, 74].

Закономерность, установленная на основе квантово-механического принципа суперпозиции [73], связывает параметры граничных молекулярных орбиталей, такие как потенциал ионизации ПИ, сродство к электрону СЭ, высшая занятая ВЗМО и низшая свободная НСМО молекулярные орбитали, с интегральной экстинкцией через выражение

$$E = \alpha_1 - \alpha_2 \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} K_{\lambda} d\lambda,$$

где E – энергия граничной орбитали; λ_1, λ_2 – границы спектра в УФ- и (или) видимой области; K_{λ} – коэффициент экстинкции, л/(моль·м).

Коэффициенты α в единицах резонансного интеграла Хюккеля β (для молекулярных орбиталей) и в электрон-вольтах (для ионизационных характеристик) и критерии адекватности (P – коэффициент корреляции, F – расчетный критерий Фишера, f – табличный критерий Фишера и δ – среднеквадратичное отклонение) приведены в табл. 3.5.1.

Метод имеет особенности, заключающиеся в том, что он индифферентен к типу растворителя.

Таблица 3.5.1

Коэффициенты для вычисления граничных молекулярных орбиталей и ионизационных параметров

Энергетические характеристики молекул	α_1	α_2	P	F	f	δ
Энергия ВЗМО Хюккеля	0,74502	-0,049251	0,86	1,36	1,99	$8 \cdot 10^{-2}$
Энергия НСМО Хюккеля	-0,0558	0,038602	0,73	1,87	1,99	$12 \cdot 10^{-2}$
Потенциал ионизации	0,90528	-0,00195	0,85	1,38	2,70	$49 \cdot 10^{-2}$
Сродство к электрону	0,11000	0,000978	0,82	1,62	2,70	$1 \cdot 10^{-2}$

У предлагаемого авторами [73] способа имеется несколько преимуществ, делающих его наиболее удобным именно для исследования нефтяных дисперсных систем. Отметим их.

1. Нет необходимости идентифицировать характеристические полосы спектра.
2. По сравнению с громоздким оборудованием для измерения ионизационных потенциалов спектральная аппаратура весьма доступна для экспериментов. Спектрофотометры УФ- и видимой области имеются практически в каждой лаборатории.
3. Из одного измерения на спектрофотометре можно получить все четыре характеристики, приведенные в табл. 3.5.1.
4. Метод позволяет определять энергии граничных молекулярных орбиталей метастабильных, высокомолекулярных соединений, соединений, существующих только в растворах, и средние характеристики смесей (при условии, что известна их среднечисловая молекулярная масса).
5. Не говоря о важности ионизационных потенциалов, определение энергий ВЗМО и НСМО из эксперимента с помощью несложного оборудования, без привлечения вычислительной и программной техники, сулит уникальные возможности в исследованиях НДС и жидкостей различного происхождения (см. гл. 5 и 6).
6. Время получения результата сокращается от недель до минут, точность способа сопоставима с точностью квантово-механических расчетов, полярографии, фотоэлектронной спектроскопии.

Автор работы [73] применил эти положения для определения ряда параметров нефтеподобных систем с целью прогнозирования их технологических свойств: плотности, вязкости, среднечисловой молекулярной массы, коксуетости. По нашему мнению, у этого метода большое будущее для исследования НДС в УФ- и видимой областях. В свете важности проблем получения информации об индексах свободной валентности, которые являются функционально связанными с НЗМО и НСМО характеристиками молекул, в частности нефтяных дисперсных систем, факт появления метода, разрешающего эту проблему, трудно переоценить.

Будучи весьма информативным, метод ИК-спектроскопии широко применяется в исследовании нефтяных систем [75–79], поэтому интерес к

нему для фиксации парамагнитных компонентов и синглет-триплетных переходов является естественным. Однако, несмотря на наличие доступных высокоразрешающих дифференциальных ИК-спектрофотометров, возможность их использования для исследования гомолитических явлений в НДС фактически не изучалась.

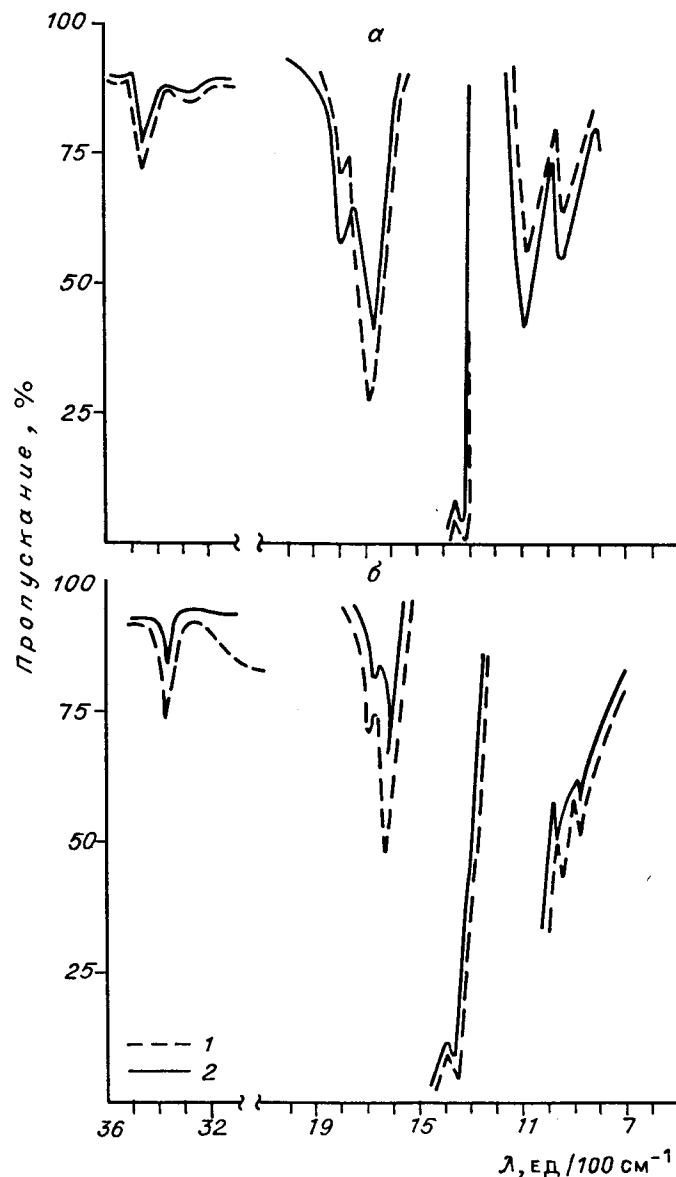


Рис. 3.5.1. Фрагменты ИК-спектров растворов бензинового деасфальтизата (1) и его пентановой фракции (2) в хлороформе (а) и в четыреххлористом углероде (б).

Таблица 3.5.2
Характеристические полосы поглощения тяжелых нефтяных систем в ИК-диапазоне в различных растворителях [80, 84].

Возможные структурные фрагменты	Типы колебаний	Волновые числа, см ⁻¹	
		CHCl ₃	CCl ₄
Пиррольный цикл	H-N-	3476	3480
Гидроксильная группа	H-O-	3332	3272
Карбонильная группа	C=O	1692	1696
Бензольное кольцо	val C-C	1600	1604
	def C-H	1076	1080
Сульфоны, сульфониамиды	S=O	1308	1320
Ацетоксигруппа	R-O-C-O-R"	1016	1032
Нитро-, amino-группа	val C-N	868	876

Первые сведения из этой области опубликованы в работе [80]. Тщательное исследование НДС методом ИК-спектроскопии показало, что при соблюдении всех необходимых экспериментальных условий, учитывающих особенности нефтяных систем, наблюдаемые отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бэра в условиях разбавления обусловлены природой как самих нефтяных систем, так и разбавителя. Анализ изменений оптической плотности характеристических полос поглощения растворов нефтяных систем различных концентраций позволил сделать вывод о том, что эти отклонения – кажущиеся, они отражают изменение среднестатистического строения молекул НДС в различных растворителях и свидетельствуют о протекании гомолитических процессов.

Общая оценка ИК-спектров НДС [75–84] — тяжелых нефтей, асфальтенов, асфальтитов, бутановых смол и т.д. (рис. 3.5.1) — показала возможность наблюдений в диапазоне волновых чисел 3600–3200; 1900–1500; 1400–1300; 1160–800 см⁻¹. Традиционно выделены характеристические полосы поглощения ряда структурных групп (табл. 3.5.2 [84]) с N-, O- и S-содержащими гетероатомами, проявляющиеся независимо от типа растворителя. Легко обнаруживаются колебания таких структур, как бензольные кольца, ацетоксигруппа, деформационные колебания ^δC_{аром}-H. Соотношение полос поглощения 1600 и 1692 см⁻¹ указывает на полисопряженный характер молекул и(или) возможное присутствие металлов, если оно подтверждено дополнительной информацией. Наиболее характерны различия нефтяных систем по содержанию ароматических соединений (полоса 1600–1604 см⁻¹) и карбонильных групп (1692–1696 см⁻¹). Самые высокие значения оптической плотности регистрируются для полосы 1308–1320 см⁻¹ (сульфоны, порфирины и др. [76, 85]), можно отметить слабую интенсивность полос поглощения 3272–3332 см⁻¹ (гидроксил) и 3476–3480 см⁻¹ (N-H группа пиррольного цикла).

Эксперименты показали, что наблюдение гомолитических процессов возможно на всех указанных полосах. Пример относительного изменения оптического поглощения фракций при различных концентрациях растворителя приведен на рис. 3.5.2 [84].

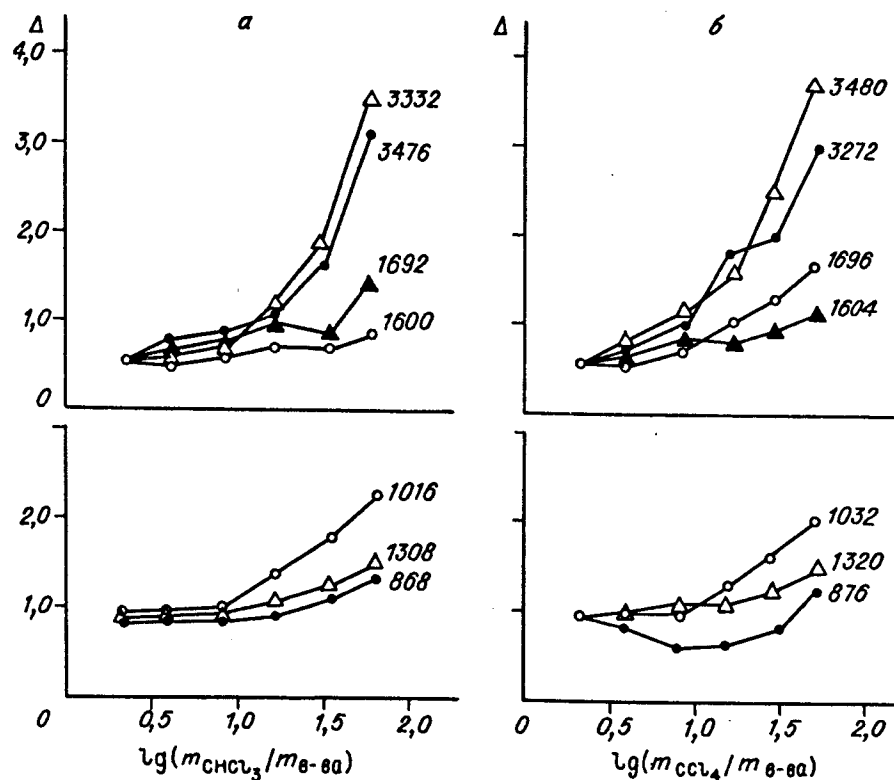


Рис. 3.5.2. Относительное изменение оптического поглощения при разбавлении бензинового деасфальтизата в хлороформе (а) и четыреххлористом углеороде (б).

В данном случае возможность наблюдения гомолитического процесса обусловлена высокой чувствительностью прибора, позволившего вычитать спектры, записанные при различных концентрациях. В таком режиме двухлучевой прибор с компенсацией поглощения растворителя фактически используется при исследовании процессов гомолиза как однолучевой. Возможность включения дифференциальной системы в этом случае заключается в подборе одинаковых пар двойных кювет. Тогда оба плеча спектрометра должны содержать одинаковые количества как растворителя, так и исследуемого вещества. Но в одном плече должен находиться раствор, а в другом – отдельно растворитель и испытуемое вещество. Такой метод исследования гомолитических явлений особенно убедителен и может быть использован для прогноза путей преобразования нефтяного вещества.

Итак, оптические методы позволяют оценивать параметры граничных молекулярных орбиталей молекул и обнаруживать гомолитические процессы при разбавлении. Указанные методические особенности легко наблюдаемы в любой лаборатории.

3.6. Объекты исследования. Нагрев и растворение образца – влияние на результаты

3.6.1. Объекты исследования

В ходе исследований на протяжении нескольких десятилетий авторам удалось изучить более 2000 нефтей и гораздо большее количество нефтяных фракций. Однако в этой работе приведены результаты от следующих объектов:

– нефти месторождений Мамонтовское, Русское, западно-сибирская товарная (Западно-Сибирского региона), Табынское, Оренбургское (Волго-Уральского региона);

– тяжелые остаточные нефтепродукты, полученные на установке "Добен" опытного завода БашНИИ НП (г. Уфа) из товарной смеси западно-сибирских нефтей для комплексного изучения в рамках программы ГКНТ СССР 0.01.03: бензиновый деасфальтизат (остатка > 540 °С) и смолы бутановые бензинового деасфальтизата.

Таблица 3.6.1

Характеристика объектов исследования						
Объект	Молекулярная масса (криоскопия), а.е.м.	d^{20}_4 , г/см ³	Элементный состав, мас. %			
			C	H	N	S
Нефть месторождения Русское	867	0,9396	88,20	11,97	0,32	0,44
Деасфальтизат бензиновый	751	0,9964	83,39	9,66	0,65	2,52
Смолы бутановые	907	1,0775	86,40	9,54	0,81	3,00

Таблица 3.6.2

Технические характеристики остаточных нефтепродуктов из товарной смеси западно-сибирских нефтей

Параметр качества	Деасфальтизат бензиновый	Смолы бутановые
Коксуемость, мас. %	13,9	27,6
Зольность, мас. %	0,018	0,008
Температура размягчения, °С	29	72
Содержание металлов, мас. %:		
ванадий	0,00800	0,00218
никель	0,00420	0,00108
Содержание нерастворимых в н-гептане, мас. %	0,43	3,8
Групповой углеводородный состав (по методу ЛЖАХ), мас. %		
парафино-нафтеновые	9,4	1,3
легкие ароматические	6,5	1,4
средние ароматические	10,1	3,1
тяжелые ароматические	45,5	45,0
смолы I	14,1	20,5
смолы II	10,8	24,8
асфальтены	3,6	3,9

Для демонстрационных экспериментов использовали нефти, асфальтены, асфальтиты, фракции, остатки, пеки, сырые и прокаленные коксы и смолы различного происхождения.

Характеристики некоторых объектов исследования приведены в табл. 3.6.1 и 3.6.2.

3.6.2. Вопросы классификации

Обратим внимание на классификационную некорректность, незаметно вошедшую в обиход специалистов по нефтехимии, которая родилась при разработке методов разделения нефтяных систем на большее количество компонентов, нежели насыщенные и ароматические углеводороды. Указанные два класса углеводородных систем имеют четкое химическое определение, и такое же четкое химическое определение имеют подклассы: н-парафиновые, изо-парафиновые, моноциклические наftenовые, бициклические (и т.д.) наftenовые, объединенные классом насыщенных углеводородов. Моно-, би-, три- (и т.д.) циклические ароматические (в том числе конденсированные и неконденсированные) объединены классом ароматических углеводородов. Отнесение к соответствующим углеводородным классам может быть продолжено путем присоединения к ним гетероэлементов и организации больших классов гетеросоединений: кислородных, азотистых, сернистых. Это опять-таки классы с четким химическим определением.

Отсутствие информации по структуре асфальто-смолистой части заставило классификацию с четким химическим смыслом заменить другой – по растворимости, видимо, с надеждой, что растворимость отражает какие-то химические признаки. Таким образом возникли названия: “спиртовые смолы”, “спиртобензольные смолы”, “асфальтены”, “карбены”, “карбоиды”, “асфальтогеновые кислоты”, “гуминовые кислоты” и др., которые не могут быть отнесены к объектам химической классификации.

Принцип растворимости объединяет в себе два конкурирующих процесса, один ведет к разрушению порядка в расположении молекул и даже к их ломке, другой – к восстановлению упорядочивающих тенденций взаимного расположения молекул. Классификация по растворимости не должна подчиняться химико-структурным признакам, а должна соответствовать энергиям взаимодействия молекул и кинетической энергии движения всех и отдельных частиц системы.

В гл. 2 подробно рассматривались возможности, связанные с потенциалами парных взаимодействий различных молекулярных систем, роль парамагнитных, спин-поляризованных и нейтральных молекул при организации ассоциативных комбинаций.

Известно, что необходимым условием появления надмолекулярных структур в жидкостях, в частности нефтяных системах, является превышение энергии межмолекулярных взаимодействий над энергией теплового движения молекул. С точки зрения молекулярно-кинетической теории средняя энергия каждой частицы, вовлеченной в тепловое движение, определяется уравнением

$$E_{\text{теп}} = 3 kT/2,$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

В качестве kT всегда принимается среднее значение распределения энергии движения молекул в системе, имея в виду, что энергии движения отдельных молекул простираются достаточно далеко в обе стороны от kT . Воздействуя на нефтяную систему извне (изменяя температуру, давление, добавляя растворитель), можно сместить kT . При этом молекулы с высокой кинетической энергией, сталкиваясь при движении, способны возбуждаться и даже разрушаться. Такая кинетическая энергия, конечно, достаточна для разрушения существующих в смеси ассоциатов. Часть молекул в подобных процессах переходит в триплетное состояние и (или) даже диссоциирует на пару радикалов, все молекулы системы свободно вращаются, находясь в равновесии, соответствующем kT системы. Возбужденные бирадикалы и парамагнитные осколки молекул рекомбинируют и (или) образуют новые ассоциаты. Фактически нефтяная дисперсная система должна рассматриваться как система, находящаяся в состоянии равновесия при непрерывно осуществляющихся гомолитических процессах (разрыв связи или возбуждение – рекомбинация с диспропорционированием – диссоциация коллоидных частиц – новая ассоциация при новых условиях), с появлением и (или) тушением триплетных состояний.

Следовательно, изменение энергетического состояния системы должно найти отражение в изменении концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) в НДС и наоборот.

Таким образом, нехимические классификационные признаки ведут к нестабильности и изменчивости в зависимости от условий. Возможно, уместно напоминание, что вещество химического класса (например, “насыщенные углеводороды”) может обладать химической этикеткой с точностными характеристиками (“примесь ароматических углеводородов не более ...%”). Для нехимических классов этот подход выглядел бы смехотворно. Однако сам вопрос содержания данных веществ в исходном, по сути столь же мало корректный, как и вопрос чистоты, не является праздным.

3.6.3. Зависимость параметров исследуемых НДС от температуры и растворителей

Рассмотрим ряд примеров. На рис. 3.6.1 приведены зависимости выхода асфальтенов от кратности растворителя-осадителя и от примеси бензола в системе для трех нефтей: западно-сибирской товарной, оренбургской и табынской.

Эксперимент проводили с н-пентаном; 0,25 мл нефти взвешивали, заливали в колбе необходимым количеством бензола, встряхивали до визуального полного перемешивания, вводили необходимое количество пентана, опять встряхивали и полученную смесь сразу же выливали в воронку с предварительно взвешенным фильтром (желтая лента). Фильтр с полученным осадком через 2 ч после фильтрации взвешивали. Оставшийся на фильтре осадок и есть асфальтены.

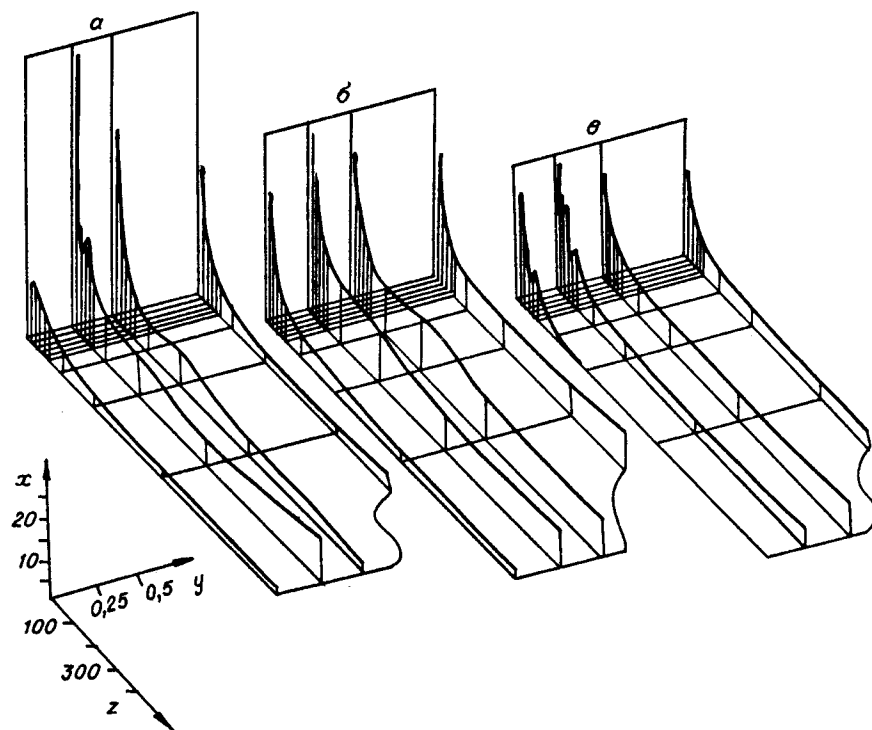


Рис. 3.6.1. Влияние количества растворителя и его состава на массу высаживаемых им асфальтенов.

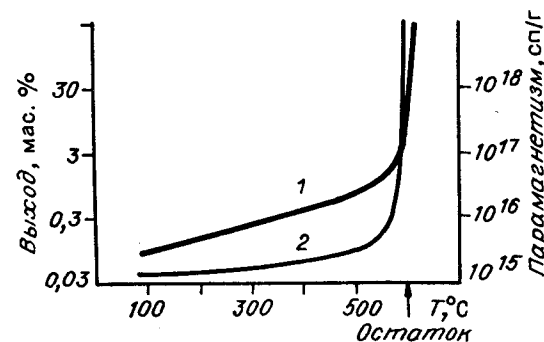
а – нефть месторождения "Табынское"; б – оренбургская сборная нефть; в – западно-сибирская сборная нефть. Жирные линии связывают результаты по изократностям бензола. По осям: х – масса осадка (%); у – кратность пентана; z – кратность бензола (об. доля).

Обращает на себя внимание следующее обстоятельство. В отсутствие бензола наибольший выход асфальтенов соответствует различным кратностям у различных нефтей. Существуют кратности, например, выше 300, при которых асфальтены из оренбургской нефти вообще не высаживаются. Зависимости выхода асфальтенов от кратности имеют особые точки: экстремумы, точки перегиба и т.д. Небольшая добавка бензола резко увеличивает выход асфальтенов при всех кратностях пентана. Добавки как бензола, так и пентана дают сложную кривую выхода, не аппроксимируемую прямой.

Эти примеры для совершенно разных нефтей позволяют оценить лабильность как самого понятия асфальтены, так и нелинейную зависимость их выхода от кратности растворителя.

Понятно, что ЭПР-спектры будут различными в зависимости от растворителя и его кратности и что малые добавки бензола вызывают добавочный гомолитический процесс. Следовательно, и ЯМР-спектры будут различными, а наиболее стабильными будут спектры нерастворенных веществ.

Рис. 3.6.2. Зависимость выхода асфальтенов (1) и парамагнетизма (2) от средней температуры кипения фракции.



На рис. 3.6.2 приведена зависимость выхода асфальтенов из нефтяных фракций прямой гонки от температуры выкипания. Наблюдается плавный рост количества асфальтенов (выделение проводили 40-кратным количеством пентана) с увеличением температуры кипения фракции. Для остатка перегонки характерен резкий всплеск, указывающий, что асфальтены в значительной мере сосредоточены в остатке. Если вспомнить распределение парамагнетизма по различным нефтяным фракциям (см. разд. 3.2), то приходится констатировать симбатность распределения асфальтенов и парамагнетиков в нефтях, а также сосредоточение в остаточных фракциях таких молекул, в которых имеются фрагменты с небольшими энергиями отрыва. Поскольку из литературы известно, что не только асфальтены, но и смолы сосредоточиваются в остаточных фракциях, встает вопрос об отношении парамагнетизма к этим двум нехимическим классам нефтяных систем.

Зависимость парамагнетизма тяжелых нефтяных систем различного происхождения от температуры представлена на рис. 3.6.3. Рост парамагнетизма с температурой указывает на наличие в них веществ, которые при нагреве являются генераторами парамагнитных молекул. Кроме того, концентрация таких молекул в различных нефтях и фракциях различна, однако в наибольшем количестве подобные вещества отме-

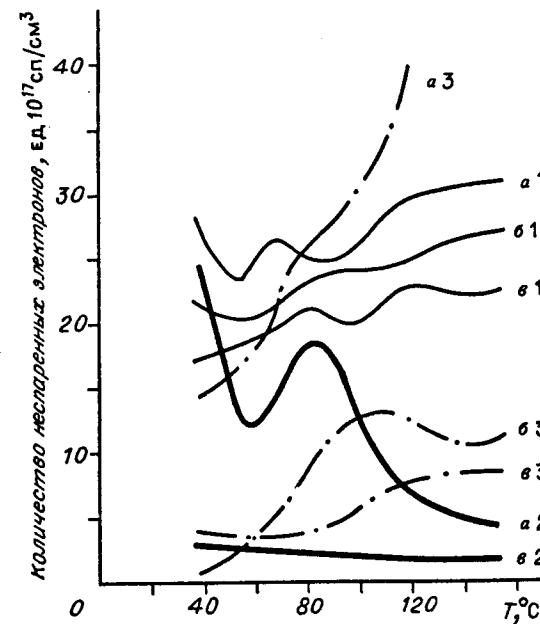


Рис. 3.6.3. Зависимость парамагнетизма нефти и ее фракций от температуры.

а – нефть; б – фракция 350–540 °C; в – остаток перегонки >540 °C; 1 – парамагнетизм высокотемпературных комплексов; 2 – парамагнетизм ванадиевых комплексов; 3 – радикалы.

чаются в смолах.

Итак, можно констатировать, что гомолитические процессы в нефтяных системах под влиянием растворителя и нагрева создают специфические условия для получения спектральной информации. Они заключаются в том, что неискаженная спектральная информация может быть получена от объекта, если в экспериментах его не нагревают и не растворяют. Степень искажения прямо связана с наличием в объектах молекул, легко подвергаемых гомолитической диссоциации.

Список литературы

1. Сосулина Л.Н., Полякова А.А., Розенберг Л.М. и др. Некоторые особенности диссоциативной ионизации изопреноидных углеводородов // Журн. орган. химии. – 1969. – Т. 5, № 11. – С. 1897-1902.
2. Ушакова И.Б., Унгер Ф.Г., Полякова А.А. и др. Масс-спектрометрический метод количественного определения алканов изопреноидного строения в нефтях // Нефтехимия. – 1970. – Т. 10, № 3. – С. 444-450.
3. Унгер Ф.Г., Артемова Ф.Ш., Челноков Ю.В., Бахтияров Р.Х. Метод решения переопределенных систем уравнений для расчета группового состава углеводородных смесей по их масс-спектрам // Завод. лаб. – 1971. – № 12. – С. 1470-1471.
4. Унгер Ф.Г., Бойко Л.Ф., Челноков Ю.В. Метод корректировки масс-спектров, полученных на приборах с различными типами разверток // Там же. – 1971. – № 37. – С. 1354.
5. Артемова Ф.Ш., Андреева Л.Н., Полякова А.А. и др. Применение метода математического распознавания для автоматической классификации масс-спектров // Журн. аналит. химии. – 1974. – Т. 29, № 11. – С. 2285-2286.
6. Андреева Л.Н., Артемова Ф.Ш., Полякова А.А. и др. Фрагментальная периодичность в масс-спектрах органических молекул // Там же. – 1975. – Т. 30, № 1. – С. 167-171.
7. Унгер Ф.Г., Челноков Ю.В., Ворошнин В.П. Устройство ввода жидких смесей с широким диапазоном температур кипения (типа сырой нефти) в систему напуска масс-спектрометра // Завод. лаб. – 1978. – № 5. – С. 567.
8. Унгер Ф.Г., Артемова Ф.Ш., Андреева Л.Н., Челноков Ю.В. Система автоматизации создания методик анализа // ХТТМ. – 1981. – № 6. – С. 39-42.
9. Baker Earl, Teh Fu Yen, Dickie John P. Mass Spectrometry of Porphyrins. II. Characterisation of Petroporphyrins // J. Amer. Chem. Soc. – 1967. – Vol. 89, N 14. – P. 3631-3639.
10. Gallegos E.I. High Resolution Mass Spectrometry of Asphalt Fractions // Proc. 7th. World Petroleum Congress. – Mexico: Elsevier Publ., 1967. – Vol. 4. Refining. – P. 149-160.
11. Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. – М.: Мир, 1964. – 701 с.
12. Полякова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ нефтей. – М.: Недра, 1973. – 180 с.
13. Полякова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. – М.: Химия, 1983. – 248 с.
14. Полякова А.А., Хмельницкий Р.А. Введение в масс-спектрометрию органических соединений. – М.: Химия, 1966. – 260 с.
15. Полякова А.А., Хмельницкий Р.А. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: Химия, 1972. – С. 368.
16. Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пирометрическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1980. – 278 с.
17. Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Хромато-масс-спектрометрия. – М.: Химия, 1984. – 212 с.
18. Джонстон Р. Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков. – М.: Мир, 1975. – 236 с.
19. Хвостенко В.И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. – М.: Наука, 1981. – 160 с.
20. Biemann K. Mass Spectrometry. Organic chemical application. – N.Y.: McGraw-Hill, 1962. – 421 p.
21. Туров Ю.П., Вылегжанин О.Н. Молекулярно-весовое распределение некоторых нативных компонентов нефти // Нефтехимия. – 1978. – Т. 18, № 3. – С. 454-457.
22. Кадычагов П.Б., Туров Ю.П., Унгер Ф.Г. Методика структурно-группового анализа средних и высокомолекулярных соединений нефти методом масс-спектрометрии. – Томск, 1989. – 34 с. – (Препр. / АН СССР, Сиб. отд-ние. Ин-т химии нефти; № 1).
23. Закс Л. Статистическое оценивание. – М.: Статистика, 1976. – 171 с.
24. Бродский Е.С. Анализ углеводородов и гетероатомных соединений в нефтяных фракциях и продуктах переработки нефти с помощью масс-спектрометрии. – М., 1978. – 38 с. – Деп. в ЦНИИТЭнефтехим 22.08.79, № 11, деп-591.
25. Митропольский А.К. Техника статистических вычислений. – М.: Статистика, 1971. – 70 с.
26. Cohen A.S. Estimation of the Poisson parameter from truncated samples and from censored samples // J. Amer. Stat. Ass. – 1954. – Vol. 3. – P. 158-168.
27. Singh N. Estimation of the parameters of mixture of two or more Poissonian populations from a censored sample // J. Indian Soc. Agreec. Stat. – 1960. – Vol. 12, N 1. – P. 88-94.
28. Туров Ю.П. Факторный анализ и его применение при исследовании смесей органических соединений // Инструментальные методы исследования нефти. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1987. – С. 67-82.
29. Туров Ю.П., Шаботкин И.Г., Унгер Ф.Г. Анализ высокомолекулярных нефтяных фенолов методом масс-спектрометрии // Тез. докл. 8-й Междунар. конф. "ПЕТРОМАСС-88". – Таллин, 1988. – 75 с.
30. Андреева Л.Н., Кадычагов П.Б., Туров Ю.П. и др. Инструментальные методы исследования нефтяных дисперсных систем. – Томск, 1990. – 37 с. – (Препр. / СО АН СССР, Сиб. отд-ние. Ин-т химии нефти; № 15).
31. Поканова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. – 173 с.
32. Романов С.И. Исследование парамагнитных свойств дорожных нефтяных битумов // Труды СоюздорНИИ. – Балашиха, Моск. обл., 1970. – Вып. 46. – С. 124-128.
33. Унгер Ф.Г., Варфоломеев Д.Ф., Андреева Л.Н., Гордеев В.Н. Применение метода ЭПР к анализу парамагнетизма в нефтях и нефтепродуктах // Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. – М.: Наука, 1985. – С. 181-197.
34. Стригуцкий В.П. Особенности ЭПР-спектроскопии природных высокомолекулярных соединений // ХТТ. – 1981. – № 5. – С. 21-27.
35. Белькевич П.И., Минкевич М.И., Стригуцкий В.П. Влияние отдельных компонентов на уровень электронного парамагнетизма торфа при его термоллизе // Докл. АН БССР. – 1973. – Т. 17, № 6. – С. 525-527.
36. Gutowski H.S. Carbonaceous free radicals in crude petroleum // J. Chem. Phys. – 1958. – Vol. 28. – P. 744-745.
37. Dalal D.P., Eaton S.S., Eaton G.R. The effects of lossy solvents on quantitative EPR studies // J. Magn. Reson. – 1981. – Vol. 44. – P. 415-428.
38. Туманян Б.П., Артемьев В.Ю. О применении метода ЭПР для исследования нефтяных дисперсных систем // Изв. вузов. Нефть и газ. – 1983. – № 2. – С. 37-38.
39. Железко Е.П., Печень Б.Г. О кинетике образования и рекомбинации свободных радикалов в битумах // Тр. СоюздорНИИ. – Балашиха, Моск. обл., 1970. – Вып. 46. – С. 137-142.
40. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. – М.: Мир, 1970. – С. 557.
41. Пасяников Н.П., Богородицкий В.В. Материалы в радиоэлектронике. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1961. – 352 с.
42. Гордеев В.Н. Методические особенности получения ЭПР-спектров нефтей и остатков // Исследование состава и структуры тяжелых нефтепродуктов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. – С. 72-76.
43. Унгер Ф.Г., Ахметов М.М., Бородин Л.В., Зайцева С.А. Методика определения парамагнетизма сырых и прокаленных коксов // Исследование остаточных продуктов нефтепереработки. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. – С. 104-106.

44. Унгер Ф.Г., Бородин Л.В., Триф Э.И. Способ пробоподготовки коксов для анализа методом ЭПР // Завод. лаб. – 1976. – Т. 82, № 11. – С. 1349-1350.
45. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Парамагнетизм нефтяных дисперсных систем и природа асфальтенов. – Томск, 1986. – 29 с. – (Препр. / АН СССР, Сиб. отд-ние. Ин-т химии нефти; № 38).
46. Драго Р. Физические методы в химии. – М.: Мир, 1981. – 422 с.
47. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. – М.: Мир, 1983. – Ч. 2. – С. 132-134.
48. Унгер Ф.Г. Инструментальные методы исследования нефтяных дисперсных систем и природа асфальтенов // Проблемы химии нефти. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. – С. 114-120.
49. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н., Мартынова В.А. Некоторые теоретические аспекты природы органических и неорганических вязущих. 1. Природа коллоидной структуры битумных систем // Изв. вузов. Строительство. – 1994. – № 12. – С. 57-59.
50. Абрагам А. Ядерный магнетизм. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 450 с.
51. Александров И.В. Теория магнитной релаксации. – М.: Наука, 1975. – 399 с.
52. Бучаченко А.Л. Комплексы радикалов и молекулярного кислорода с органическими молекулами. – М.: Наука, 1984. – 157 с.
53. Эмсли Дж., Фейн Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения: В 2 т. – М.: Мир, 1969.
54. Унгер Ф.Г., Доломатов М.Ю., Кавыев А.Г. и др. Влияние парамагнетизма на спектры ЯМР многокомпонентных парамагнитных смесей. – Томск, 1989. – 39 с. – (Препр. / АН СССР, Сиб. отд-ние. Ин-т химии нефти; № 2).
55. Ergun S., Tienau V.H. Tetrahedral structures in amorphous carbons // Acta cryst. – 1959. – Vol. 12, N 12. – P. 1050-1051.
56. Erdman S., Wender J. X-ray scattering intensities of coals treated with lithium in ethylenediamine // Fuel. – 1958. – Vol. 37. – P. 503.
57. Warren B.E. X-ray diffraction in random layer lattices // Phys. Rev. – 1941. – Vol. 59. – P. 693-702.
58. Labout J.W. The properties of asphalt bitumen. – NY: Elsevier, 1950. – P. 24.
59. Neffesteyn F.I. Asphalts // Sci. Petrol. – 1938. – Vol. 3, N 4. – P. 2760-2763.
60. Franklin R.E. Homogeneous and heterogeneous grafitization of carbons // Nature. – 1956. – Vol. 177, N 4501. – P. 239.
61. Касаточкин В.И. Некоторые вопросы исследования тонкой структуры ископаемых углей // Изв. АН СССР. ОТН. – 1951. – С. 1321.
62. Мельниченко В.М., Сладков А.М., Никулин Ю.Н. Строение полимерного углерода // Успехи химии. – 1982. – Т. 51, вып. 5. – С. 736-763.
63. Русанова О.Д., Аронович В.П. Теория и практика подготовки и коксования углей. – М.: Металлургия, 1978. – № 7. – С. 34-45.
64. Посыльный В.Я. Эффект высокого наполнения в термообработанных антрацитах // ХТТ. – 1971. – № 4. – С. 34.
65. Камышов В.Ф., Бодрая Н.В. и др. Рентгеноструктурный анализ смолисто-асфальтовых компонентов западно-сибирской нефти // Нефтехимия. – 1989. – Т. 29, № 1. – С. 3-13.
66. Ruland W. Structure parameters determination of small aromatic systems in noncrystalline solids // Acta cryst. – 1959. – Vol. 12. – P. 679-687.
67. Скрипниченко Г.Б., Ларина Е.К., Недошивин Ю.Н. Применение физико-химических методов к исследованию углей и их превращений // Теория и практика подготовки и коксования углей. – М.: Металлургия, 1987. – № 7. – С. 59-66.
68. Yen Te Fu, Erdman J.G., Polack S.S. Investigation of the structure of petroleum asphaltene by X-ray diffraction // Anal. Chem. – 1961. – Vol. 33, N 11. – P. 1587-1594.
69. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. – М.: Мир, 1983. – Ч. 2. – С. 132-134.
70. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Миленко Н.Н. Рентгенографическое исследование полимерных смесей // Физико-химические свойства и структура полимеров. – Киев: Наук. думка, 1977. – С. 11-28.
71. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. и др. Особенности измерения степени кристалличности нефтяных дисперсных систем методом рентгеновской дифракции // Нефтехимия. – 1994. – Т. 34, № 4. – С. 310-318.
72. Замылова Л.М., Биктиярова Т.Г., Соколова В.И. Атомно-абсорбционное определение ванадия, железа, хрома и марганца в нефтяных коксах // ХТТМ. – 1985. – № 12. – С. 27.
73. Доломатов М.Ю. Применение электронной спектроскопии в физико-химии многокомпонентных стохастических смесей и сложных молекулярных систем. – Уфа: ЦНТИ, 1989. – С. 47.
74. Способ определения потенциалов ионизации молекул органических соединений: А.с. 1404936 СССР / Ю.М.Доломатов, И.Р. Хайруллин, Ф.Г. Унгер. – Опубл. в БИ, 1988. – № 23.
75. Солженко О.В. Применение ИК-спектроскопии в исследовании нефтей и нефтепродуктов // Инструментальные методы исследования нефти. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1987. – С. 18-41.
76. Шинкина М.В., Таимова Б.А., Сергеев С.Г. Особенности строения нефтяных смол и асфальтенов по данным ИК-спектроскопии // Изв. АН СССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук. – 1985. – № 4. – С. 94-98.
77. Гальперин И.М., Сергеев С.Р., Парфенова Н.М. Гидрирование асфальтенов в растворителе – доноре водорода // Там же. – 1986. – № 5. – С. 58-61.
78. Надиров Н.К., Лебедев А.К., Мусеев Г.А. и др. Нефтяные и кировые асфальтены. 8. Сопоставительный анализ мальтеновых и асфальтеновых компонентов типичных нефтей и битумов Западного Казахстана // Изв. АН КазССР. Сер. хим. – 1985. – № 5. – С. 63-69.
79. Емисев В.С., Нуманов И.У. Структура асфальтенов и смол юго-западного Таджикистана // Докл. АН ТаджССР. – 1986. – Т. 29, № 2. – С. 106-108.
80. Солженко О.В., Унгер Ф.Г. Применение ИК-спектроскопии для изучения гомолитических явлений в нефтяных дисперсных системах // Разделение и анализ нефтяных систем. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1989. – С. 91-102.
81. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
82. Бранд Дж., Эгlington Г. Применение спектроскопии в органической химии. – М.: Мир, 1967. – 270 с.
83. Сильверстейн Р., Баслер Г., Моррил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1977. – С. 125-127.

ПРИРОДА АСФАЛЬТЕНОВ

Предыдущие разделы позволили выделить проблему природы асфальтенов как в теоретическом аспекте, так и в плане методических особенностей аналитического аппарата, избавиться от очевидных некорректностей. Ниже мы рассмотрим связь парамагнетизма с асфальтенами и докажем невозможность существования непарамагнитных асфальтенов. Итак, задача данной главы – показать парамагнитную природу асфальтенов.

4.1. Парамагнетизм и асфальтены

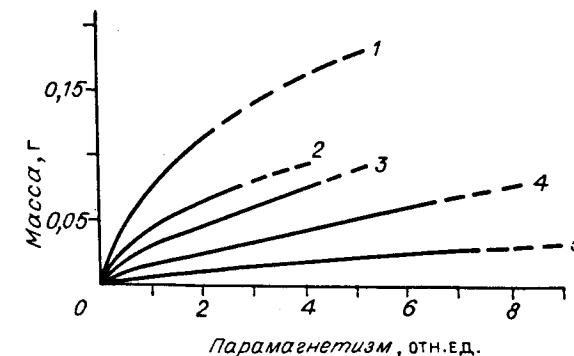
Большой экспериментальный материал, представленный в литературе, свидетельствует о том, что процесс выделения асфальтенов, карбенов, карбоидов из нефтей и остатков нелинеен. Количество осаждающего растворителя, время выдержки, температура, давление, примеси в растворителе различных веществ – все эти параметры влияют на массу выделяемого осадка (его количество) таким образом, что невозможно представить себе линейную зависимость количества выделяемых асфальтенов от каких-либо факторов.

Рассмотрим несколько экспериментов с асфальтенами, которые можно связать с гомолитическими процессами и с парамагнетизмом, и тем самым объяснить их, используя теоретическую базу квантовой химии (см. гл. 2).

Ранее было показано [1–4], что причина возникновения и существования осадка, называемого асфальтенами, заключается в том, что в нефтях и нефтепродуктах существуют или образуются в гомолитических реакциях парамагнитные молекулы, которые отторгаются из среды примененных в качестве растворителя молекул, содержащих только σ -связанные атомы (например, насыщенные углеводороды), в осадок. Последний представляет собой концентрат парамагнитных молекул, содержащий примесь соосажденных диамагнитных молекул (с хорошо развитой системой π -связей, металлокомплексы, гетеросистемы). Эта закономерность хорошо прослеживается на генетически зависимых (или связанных) образцах. На рис. 4.1.1 показана зависимость массы высаживаемого осадка асфальтенов от его парамагнетизма (количества парамагнитных молекул) для ряда остатков перегонки $>450^\circ\text{C}$.

Рис. 4.1.1. Зависимость массы осадка асфальтенов, выделенного из различных остатков перегонки, от его парамагнетизма.

1 – арлавский гудрон; 2 – самотлорский гудрон; 3 – котур-тепийский гудрон; 4 – крекинг-остаток котур-тепийской нефти; 5 – мангышлакский гудрон.



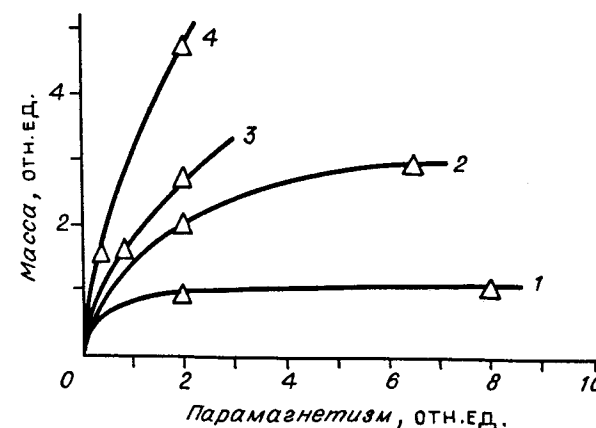
Методика эксперимента следующая. Образец массой 2 г подвергали последовательно семикратной

деасфальтизации пентаном на семи взвешенных фильтрах. Всякий раз после высаживания осадка раствор разбавляли дополнительно 10 мл пентана и выливали на очередной фильтр. Первое высаживание также проводили с помощью 10 мл пентана. Асфальтены, оставшиеся на фильтрах, после взвешивания растворяли в 5 мл четыреххлористого углерода и измеряли парамагнетизм этих растворов.

Очевидно, что все высаженные осадки для отдельно взятого гудрона генетически зависимы. Для ряда генетически связанных фракций – от бензина до вакуумного газойля и далее гудрона, когда измеряется масса осадка и его суммарный парамагнетизм, точки в такой же координатной системе, как на рис. 4.1.1, укладываются на гладкую кривую. Такая кривая для осадков асфальтенов фракций западно-сибирской сборной нефти представлена на рис. 4.1.2.

Рисунки 4.1.1 и 4.1.2 отражают общую, характерную для асфальтенов или, вернее говоря, для осадков, выделенных насыщенными углеводородами, особенность. Все кривые выходят точно из начала координат, ни одна из них не пересекает какую-либо координатную ось. Это дает право сделать вывод о парамагнитной природе асфальтенов, т. е. без парамагнитных молекул не существует асфальтенов и асфальтены не могут быть непарамагнитными.

Рис. 4.1.2. Зависимость массы осадка от его парамагнетизма для фракций и гудрона западно-сибирской сборной нефти. Кривые соответствуют различным размерностям осей: 1 – $1; 2 - 10^{-1}; 3 - 10^{-2}; 4 - 10^{-3}$.



В разд. 3.6 приведены рисунки, показывающие зависимость выхода асфальтенов по массе от кратности растворителей, причем видно, что небольшие добавки бензола могут резко увеличить количество осадка. Отметив, что полученные кривые весьма динамичны, что указывает на разнообразие процессов в системе "нефть – растворитель" при их различных соотношениях, мы вынуждены констатировать бессмысленность понятия "асфальтены" как некоей количественной характеристики нефтяной системы. В самом деле, ничтожная добавка бензола настолько меняет состояние системы, что она вполне может быть принята за абсолютно другую систему. Кроме того, например, для оренбургской нефти кратность осадителя свыше 400 вообще не приводит к выпада-

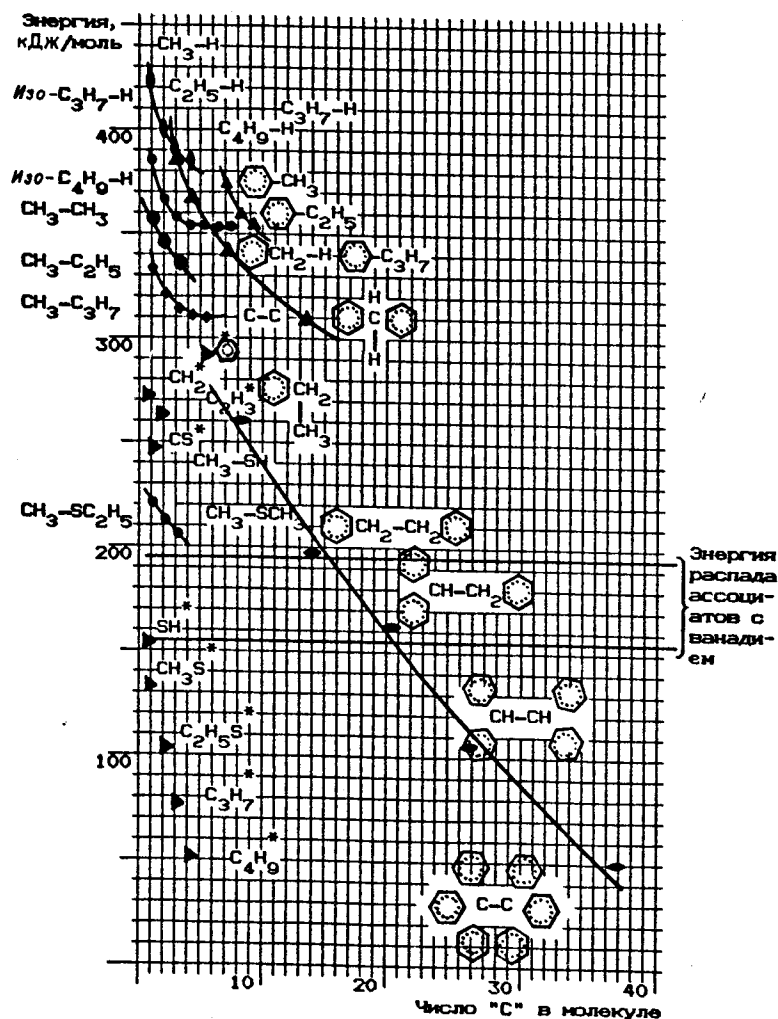


Рис. 4.1.3. Зависимость энергии разрыва связи и образования радикалов различных соединений от количества углеродных атомов в молекуле.

нию осадка, тогда как для других нефтей при таких условиях количество осадка остается очень малым.

Особенности кривых на этих рисунках являются следствием протекания гомолитических процессов в нефтеподобной системе, среди молекул которой присутствуют соединения, энергии разрыва связей и(или) перехода в триплетное состояние которых сравнимы с энергиями межмолекулярных взаимодействий.

Рассмотрим литературные сведения по данному вопросу.

На рис. 4.1.3 показаны энергии разрыва связи различных соединений и энергии образования некоторых радикалов в зависимости от числа углеродных атомов в молекуле. Рисунок свидетельствует, что энергии гомолитических реакций лежат в широком диапазоне и что наименее устойчивыми к гомолитическим реакциям должны быть ароматические углеводороды и гетероциклические соединения, связанные алкильными мостиками. Литературные данные по свободным радикалам четко подтверждают это [5, 6]. Известны относительные количества диссоциирующих на радикалы молекул производных гексафенилэтана (0,1м раствор в бензоле) в процентах: ди-пара-метил...5; ди-пара-изопропил...8-10; ди-орто-метил...25; ди-орто-этил...33; ди-пара-фенил...12; ди-мета-фенил...13; тетра-орто-этил...82; тетра-пара-фенил...18; а также ди-а-нафтил-тетрафенилэтана ... 54 [5]. Энергия разрыва связи σ-σ в таких соединениях соответствует примерно 40 кДж/моль.

Диссоциативные процессы, согласно рис. 4.1.3, могут происходить и при больших энергиях, однако они, видимо, уже не будут соответствовать комнатным температурам.

Уместно отметить, что стабильные гидразильные и вердазильные, а также фенокисильные, другие азотистые, кислородные и серусодержащие радикалы требуют для своего возникновения из димера (по графику рис. 4.1.3) отрицательной энергии, что соответствует существованию диамагнитной молекулы только в возбужденном (триплетном) состоянии. Было бы интересно обнаружить такие соединения в нефтях.

Состояние бирадикалов тоже заслуживает внимания, не меньшего, чем монадикалов. По литературным данным [7], энергии возбуждения бирадикалов в триплетное состояние сравнимы с энергиями, необходимыми для диссоциации гексафенилэтана. Это делает их реальными аналогами парамагнитных молекул в нефтеподобных системах. Расстояние между участками молекул с неспаренными электронами различны (от 3,5 до 15 Å) и, в принципе, сравнимы с межмолекулярными расстояниями в дисперсиях нефтяных систем. Кроме того, многообразие публикаций на данную тему может вызвать аналогичные исследования по бирадикалам в НДС.

Один из основных методов генерации радикалов – термический [5, 6], и температура, необходимая для этого, зависит от энергии разрыва σ-σ связи молекулы. На рис. 4.1.4 приведены кривые зависимости парамагнетизма нефтяных фракций от температуры. Сложный характер кривых отражает сложную динамику диспропорционирования радикалов, имеющихся в смеси и образующихся вновь в гомолитических про-

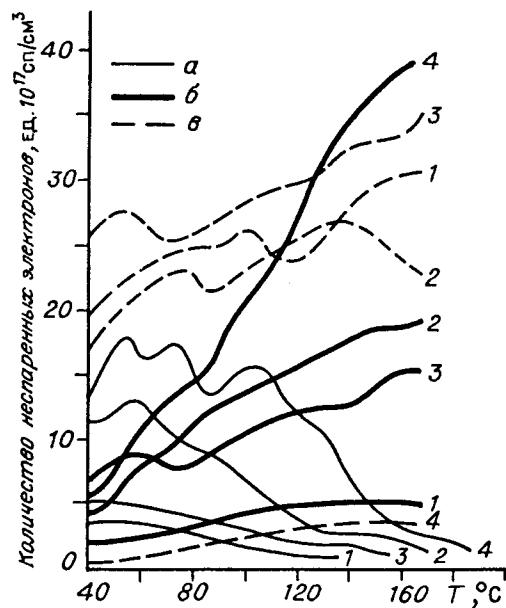


Рис. 4.1.4. Зависимость парамагнетизма ванадиловых соединений (а), свободных радикалов (б) и высокоспиновых комплексов (в) от температуры нефтяной фракции (западно-сибирская сборная нефть). 1 — бутановый деасфальтизат бензинового деасфальтизата гудрона; 2 — бензиновый деасфальтизат гудрона; 3 — асфальтит; 4 — смола бутановая бензинового деасфальтизата.

цессах. (Заметим, что кривые уверенно воспроизводимы, колебания на них не являются следствием погрешностей измерительных систем.) Интерпретация каждого локального максимума на кривых кроме констатации нового цикла гомолиза — рекомбинации пока лежит за пределами наших возможностей.

На рис. 4.1.4 представлены кривые для трех типов нефтяных парамагнетиков: радикалов, металлических односпиновых комплексов типа ванадиловых и металлических многоспиновых комплексов (а также парамагнитных органических молекул, расположенных так близко, что взаимодействие электронных спинов уширяет линию поглощения, как и в многоспиновых комплексах). При повышении температуры практически любого нефтяного объекта в нем наблюдается динамика изменения парамагнетизма системы. Уменьшение концентрации свободных ванадиловых молекул свидетельствует об образовании при повышенных температурах ассоциативных комбинаций, стабильных именно при этих температурах. Величина энергии отрыва ванадилового хелата от высокотемпературного ассоциата согласно работам [8, 9] вполне сравнима с энергией σ - σ связи. Такие оценки приведены на рис. 4.1.3 и составляют диапазон 160–200 кДж/моль.

Во всех случаях нагрева и растворения образцов нефтей и нефтепродуктов наблюдались изменения пиков органических радикалов и ванадиловых комплексов, что однозначно связано с процессами перехода молекул в триплетное состояние, их возбуждением или гомолизом. Молекулы, переходящие в несинглетное состояние при энергетических воздействиях, как было показано в гл. 2, обладают отрицательным знаком энергии взаимодействия с парамагнитными молекулами. Они являются ближайшим окружением парамагнитных молекул, создают вокруг них некоторую “броню недоступности” и не удаляются полностью из концентрата парамагнетиков (асфальтенов). Эти молекулы легко отождествляются со смолами (см. гл. 5), в которых всегда имеется некоторое количество парамагнетиков, равновесное для данных усло-

вий гомолитической диссоциации [5, 6], однако парамагнетизм по сравнению с асфальтенами в 10–100 раз ниже. Отметим, что выпадение осадка из смол под воздействием молекул растворителя с σ -связями может произойти только при интенсивных гомолитических процессах в них. Последнее, например, соответствует нагреву указанных систем (процесс пропановой деасфальтизации).

Таким образом, все эксперименты, теория и измерения доказывают, что асфальтены есть концентрат парамагнитных молекул, и это их более важный структурный признак, чем любые другие.

4.2. Асфальтены и парамагнетизм

В предыдущем разделе установлено, что асфальтены — это концентрат парамагнитных молекул. Экспериментами доказано, что в отсутствие парамагнитных молекул осадок асфальтенов в нефтяных дисперсных системах не возникает. Рентгенодифракционным методом обнаружено отсутствие значительных количеств (более 6%) пачечных структур в асфальтеновом порошке. Кроме того, показано, что специально синтезированные ряды гомологов полиалкилинденев и полиалкилфенантронов дают кривую дифракции, свободную от кристаллических признаков, т.е. конденсированные ароматические углеводороды не проявляют признаков энергий взаимодействия, которые могли бы способствовать тому, чтобы собрать эти пластины в пачки [10].

π -сопряженные системы являются фактически спиновыми диполями, атомы которых имеют определенный (иногда существенный) индекс свободной валентности. Взаимодействие, которое возникает между диполями, может быть определено через константы кристаллизации (температуры замерзания). Значения таких констант невелики, они не превышают обычно нескольких десятков джоулей, что, конечно, никак не может сказываться на формировании решетки в жидкой энергоемкой системе. Это означает, что распространенные в литературе выражения “удерживаются за счет взаимодействия π -сопряженных орбиталей” — не более чем недоразумения.

В литературе часто встречается ссылка на водородные связи между молекулами асфальтенового ассоциата. Действительно, для многих кислород- или фторсодержащих молекул энергии водородных связей достигают 100 кДж/моль и более. Однако делать выводы о водородной связи только из наличия атомов водорода совершенно неуместно. В молекулах нефтяных систем зарядовые индексы почти нулевые; кроме того, из квантово-химических положений следует, что большие зарядовые и валентные индексы одновременно не имеют права на существование [11–13]. Экспериментально показано, что молекулы с зарядовыми функциями не сосредотачиваются в асфальтенах, поскольку они отторгают парамагнитные молекулы [14]. Таким образом, водородные связи в асфальтенах — недоразумение, легко преодолимое при соответствующей теоретической подготовке.

Еще один вид взаимодействия часто обыгрывается в литературе как решающий при образовании ассоциативных комбинаций – это так называемые донорно-акцепторные взаимодействия. В буквальном понимании данного термина одна молекула – донор, а другая – акцептор пары электронов, т.е. взаимодействие является чисто зарядовым, что исключено для молекул нефтяных систем вообще и для асфальтенов в частности. Но этот термин имеет и другое толкование, введенное Малликоном [15], который отождествил донорно-акцепторное взаимодействие с перекрыванием орбиталей; таким образом, стало возможным понимание донорно-акцепторного взаимодействия как передачи “части” заряда. Вряд ли подобная модель адекватна для систем, в которых отсутствуют ионы и мало молекул с большим дипольным моментом.

Естественно, при построении ассоциативных комбинаций не образуется комплекс в переходном состоянии, предшествующий химической реакции, так называемый комплекс переноса заряда. В принципе, это сразу оба партнера описанного выше донорно-акцепторного взаимодействия. Но у него для непосвященных в элементы квантовой механики имеется привлекательная словесная сторона: “перенос заряда”, которая служит источником многих заблуждений.

Взаимодействующие молекулы в нефтяных системах не обладают электропроводностью, их валентная зона достаточно сильно удалена от зоны Ферми, и содержащиеся в таких системах парамагнитные объекты не обладают зарядовыми свойствами. Сближение зоны Ферми и валентной зоны, т.е. возникновение зарядовых свойств у парамагнитных молекул, сопровождается изменением линии ЭПР-поглощения и появлением линии электронов проводимости – линии Дайсона, которая хорошо отличима от гауссо-лоренцевых кривых.

Уместно отметить, что для линий ЭПР-поглощения асфальтенов, карбенов, карбоидов, непрокаленных коксов, коксовых отложений на катализаторах, описанных в литературе, линия Дайсона не обнаруживалась, да она и не могла появиться в этих объектах по квантОВО-механическим причинам. Линия поглощения прокаленного при 2500 °С кокса арланского гудрона приведена на рис 4.2.1. В спектрах прокаленных коксов линия Дайсона

начинает проявляться только около 2100 °С. Именно здесь в коксе замечают признаки графита, а на дифрактограмме – примесь кристаллической фазы.

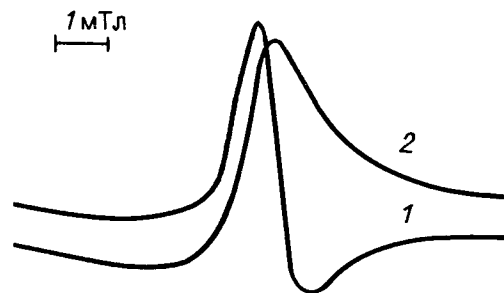


Рис. 4.2.1. Спектр ЭПР прокаленного при 2200 °С кокса арланского гудрона.
1 – спектр электронов проводимости – линия Дайсона; 2 – интегральная кривая.

При исследовании спектров ЭПР нефтей и нефтепродуктов обычно наблюдается синглет, и получение его сверхтонкой структуры (СТС) представляет определенные трудности [16]. В то же время теория и практика ЭПР-исследований утверждают, что если свободное вращение стабильных свободных радикалов в матрице (растворителе) не заторможено и взаимодействие между ними отсутствует, то в спектре ЭПР должна обнаруживаться СТС, обусловленная взаимодействием неспаренного электрона с магнитными ядрами этой молекулы.

Ни в одном эксперименте не удалось наблюдать СТС пика нефтяных свободных радикалов [16]. Значит, в ассоциатах радикалы обладают такой большой энергией взаимодействия, что несмотря на “сильный” или “хороший” по отношению к ним растворитель, последний не может преодолеть энергию взаимодействия парамагнетиков и “развести” их друг от друга. Косвенным доказательством подобного утверждения служит суперсверхтонкое расщепление линий ванадила при взаимодействии ванадила фталоцианина с ассоциатами нативных асфальтенов [17], свидетельствующее о наличии в асфальтенах ядер азота ^{14}N , взаимодействующих с неспаренным электроном ванадила.

Возникает вопрос – нельзя ли все же добиться свободного вращения нефтяных парамагнетиков? Как будет показано дальше, такая ситуация оказывается возможной в режиме испарения радикалов и замораживания их в вязкой матрице.

Содержание парамагнетиков в тяжелых нефтяных дистиллятах достаточно мало для обнаружения СТС (и обеспечивается отсутствие взаимодействия между их молекулами). Нам удалось впервые наблюдать ее в теплом вакуумном газойле (фракция 350–450 °С западно-сибирской товарной нефти, рис. 4.2.2). Газойль был получен дистилляцией в кубе, замораживание парамагнетиков происходило на поверхности холодного газойля в холодильнике.

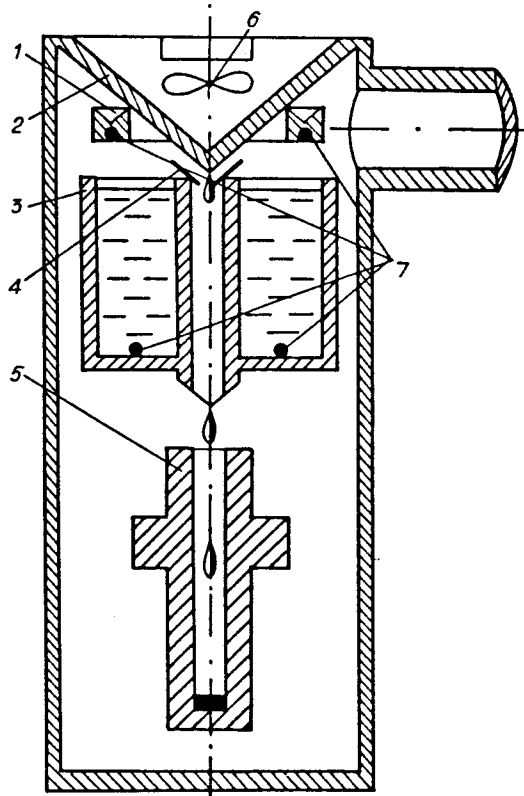
Обратимое поведение СТС возможно только в разогретой до некоторой температуры матрице (50–80 °С). Увеличение температуры может привести к необратимой ассоциации. Заметим, что здесь происходит не рекомбинация, а только ассоциация, при которой парамагнетики перестают вращаться в среде обособленно (кривые 1–4 на рис. 4.2.2). Интересно, что разбавление холодного образца даже 5%-м невязким растворителем любого



Рис. 4.2.2. Сверхтонкая структура спектра ЭПР фракции 350–450 °С западно-сибирской нефти, полученной на АРН-2, при комнатной температуре (1); при 50–80 (2), 180 (3) и 200 °С (4).

происхождения приводит к необратимому исчезновению СТС, как и при нагревании. Параметры сверхтонкого расщепления соответствуют константам $a_{N'} = 0,96$ мТл с распределением 1:3:6:7:6:3:1 и $a_{N''} = 0,3$ мТл с распределением 1:1:1. Спектр состоит из 21 линии с расщеплениями, вызванными сильным взаимодействием неспаренного электрона с тремя эквивалентными атомами азота и более слабым взаимодействием с одним ядром азота. Откачка кислорода улучшает форму кривой и СТС.

Для наблюдения СТС в более широком ассортименте асфальтенов сконструирована специальная установка (схема показана на рис. 4.2.3). Установка состоит из вакуумной камеры, откачиваемой до 10^{-5} Па, с конусообразной крышкой 2, под вершиной которой помещены испарители для свободных радикалов 1 и вязкой непарамагнитной масляной среды – матрицы 3, которые нагреваются печками 7. Конусная поверхность, на которой конденсируются фракции свободных радикалов из 1 и матрица из 3, охлаждается вентилятором 6. С ее вершины сконденсированная матрица с небольшой примесью неассоциированных радикалов стекает через воронку 4 в ампулу 5 для спектрометра ЭПР. В вакуумной камере установлено десять ампул, каждая из очередных может подводиться под воронку с помощью магнитного устройства для поворота штатива с ампулами. В качестве матрицы служит дважды перегнанный на АРН-2 вакуумный газойль



380–420 °С с содержанием парамагнетиков ниже уровня чувствительности прибора. Источниками радикалов являются свежие асфальтены, в том числе получаемые согласно ГОСТ [18].

С помощью этого модифицированного аппарата для молекулярной перегонки удалось получить спектры ЭПР со сверхтонкой структурой многих асфальтенов. Один из спектров западно-сибирской товарной нефти представлен на

Рис. 4.2.3. Установка "куб молекулярной дистилляции" для наблюдения СТС в ЭПР-спектрах асфальтенов (пояснения в тексте).

Рис. 4.2.4. Спектр ЭПР свободных радикалов асфальтенов западно-сибирской нефти с установки "куб молекулярной дистилляции".

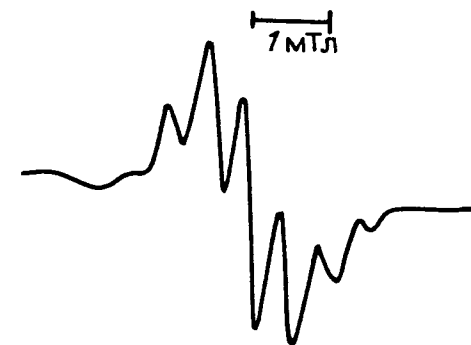


рис. 4.2.4. Параметры спектра: константа сверхтонкого расщепления 0,98 мТл, соотношение интенсивностей линий 1:6:15:20:15:6:1. Такой спектр может соответствовать взаимодействию неспаренного электрона с шестью протонами.

Температура испарителя асфальтенов составляла 160, масляной матрицы 120, а поверхности воронки-холодильника – 50 °С. При изменениях (повышениях) температур картина усложнялась; видимо, для упрощения ее нужно предварительно разделить асфальтены (радикалы) для увеличения расстояния между активными молекулами.

При повышенных температурах или в растворителях СТС сливается в широкую линию, как и для спектра фракции, полученной на АРН-2. Это лишний раз указывает на высокую энергию взаимодействия радикалов асфальтенов, которая не может быть преодолена действием многих растворителей. Направляется вывод, что в каждом ассоциате асфальтенов содержится не менее пары радикалов. Подсчет числа неспаренных электронов приводит к предположению об участии бирадикалов в механике НДС. Отметим также, что описанные эксперименты начисто отрицают возможность происхождения парамагнетизма асфальтенов за счет дефектов структуры кристаллической фазы, комплексов переноса заряда, полисопряженных структур и т.д., признаваемую в литературе.

Высокая энергия взаимодействия нефтяных парамагнетиков проливает определенный свет на парамагнитную природу асфальтенов, в связи с чем вероятность появления некоординационных комплексов в таких объектах, как асфальтены, становится существенной. (Некоординационные комплексы – это комплексы, в которых в качестве лигандов содержится больше (или гораздо больше) молекул, нежели полное возможное количество связей комплексообразователя, обусловленное его валентностью, и понятие координационного числа теряет смысл. Еще подобные комплексы называют кластерами.) Можно подозревать разрушение кластеров при пробоподготовке, показанной на рис. 4.2.3. По-видимому, возможно их образование и в присутствии высокоспиновых металлов, которые, будучи комплексообразователями, могут связать несколько молекул радикалов. Наиболее типичные соединения такого вида – соли железа. Молекулы трехвалентных азотнокислых и хлористых солей железа содержат во внутренней оболочке пять неспаренных электронов и существенно различаются по размерам

молекул: радиус молекулы азотно-кислой соли почти вдвое превышает радиус молекулы хлористой соли, что соответствует большему взаимодействию последней с окружением из-за пространственных факторов.

В работе [19] показано, что спиртовой раствор хлорного железа при различных концентрациях имеет разную ширину линии спектра ЭПР, которая стабилизируется в определенном диапазоне концентраций. Авторы верно замечают, что это связано с образованием сольватных оболочек, однако неправильно интерпретируют образование таких оболочек в виде ионного комплекса, поскольку хлорное железо в спиртовом растворе не диссоциирует [20]. В ковалентных системах при отсутствии электролитической диссоциации наиболее вероятно обменное взаимодействие парамагнитных молекул между собой и с диамагнитными. (Естественно, при наличии в системе молекул с большим зарядовым индексом Q_i их вклад в поляризующее действие тоже будет иметь место, но таких молекул в гомолитах, как правило, нет.) Замечено, что при повышенных температурах количество асфальтенов, высаживаемых хлорным железом, увеличивалось [21]. Это согласуется с представлениями о гомолитической диссоциации молекул нефтей при небольшом повышении температуры по сравнению с комнатной и о захвате образующихся парамагнитных молекул в кластеры с хлорным железом. Таким образом, введение парамагнитных высокоспиновых комплексов изменяет фазовую структуру нефтей и нефтепродуктов в силу пересольватации пара- и диамагнитных молекул и не может не сказываться на параметрах спектра ЭПР. Например, спектры ЭПР асфальтенов из торфа изменяются при добавлении различного количества солей металлов [22]. Наши эксперименты на нефтяных системах [23] полностью согласуются с теоретическими положениями гл. 2.

В нефтяные системы различного происхождения добавляли серно-кислые, азотно-кислые и хлористые соли металлов: калия, кальция, титана, ванадия, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля. Наиболее интересные данные получены при использовании хлорного и азотно-кислого железа. Молекулы указанных солей железа содержат во внутренних орбиталях металла по пять неспаренных электронов; из-за большого спин-спинового взаимодействия наблюдается обменное уширение линии поглощения ЭПР этих молекул. При захвате радикалов в кластер с хлорным железом спин-спиновое обменное уширение делает невозможным раздельную регистрацию их спектров. Динамика изменения парамагнетизма при введении 0,1N раствора хлорного железа в смеси спирт – бензол в сергеевскую нефть (кривая 4), в бензольный раствор арланского гудрона (кривая 5) и в бензольный раствор мангышлакского гудрона (кривая 6) показана на рис. 4.2.5.

Вымывание водой хлорного железа из осадка приводит к разрушению кластеров и восстановлению сигналов ЭПР. Практически все парамагнетики сосредоточены в осадке, что количественно соответствует парамагнетизму исходного продукта. Жидкая часть после удаления хлорного железа водой свободна от парамагнетизма, и попытки осадить из нее асфальтены не приводят к успеху.

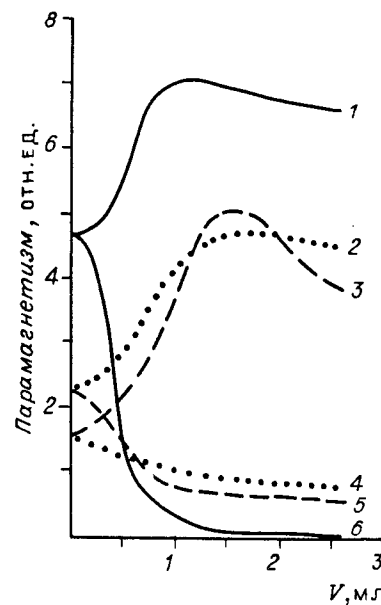


Рис. 4.2.5. Изменение парамагнетизма сергеевской нефти (2, 4) и бензольных растворов мангышлакского (1, 6) и арланского (3, 5) гудронов в зависимости от объема насыщенных спирто-бензольных растворов хлорного (4 – 6) и азотно-кислого (1 – 3) железа.

Поскольку хлорное железо образует кластеры с радикалами и другими парамагнетиками нефтей, следует полагать, что такие же кластеры существуют в нефти, так как в них имеются высокоспиновые кластерообразователи как органические, так и минеральные. И если найти другой кластерообразователь, который смог бы увлечь те высокоспиновые компоненты, которые уже имеются в нефти, то измеряемое количество радикалов могло бы увеличиться за счет освобождения из кластеров нефтяных кластерообразователей. Так, например,

едва заметный рост интенсивности радикалов при введении небольших количеств хлорного железа в сергеевскую нефть (см. рис. 4.2.5), свидетельствует об освобождении какого-то количества радикалов из первоначальных кластеров. Добавка азотнокислого железа к тем же объектам – сергеевской нефти, бензольному раствору мангышлакского и арланского гудронов – вызывает увеличение пика ЭПР радикалов в зависимости от количества добавляемого раствора соли, и кривые приходят к насыщению. Это соответствует связыванию вначале нефтяных многоспиновых кластерообразователей, а потом уже радикалов. Итак, образование кластеров на основе парамагнитных частиц происходит в нефтях точно так же, как и в органических растворах неорганических солей [19], и изменение типа свободных радикалов – кластерообразователей, аддендов, лигандов – ведет к изменению структуры кластеров. Благодаря сильному взаимодействию многоспиновых комплексов со стабильными радикалами в нефтях существуют объективные причины невозможности измерения полного парамагнетизма многоспиновых комплексов и радикалов раздельно (рис. 4.2.6), поскольку а priori часть поглощения радикалов содержится в широкой кривой.

Проблема природы асфальтенов тесно связана с проблемой природы более высоких форм организации концентратов парамагнетиков – карбенов, карбоидов, сырых и прокаленных коксов, мезофазных образований при коксовании и формировании углеродного волокна, являющихся следствием какого-либо энергетического воздействия или “накачки”, например термоллиза, и, конечно же, гомолитических процессов. При повышенных давлениях часть стерических затруднений снимается, уменьшаются межмолекулярные расстояния, увеличивается

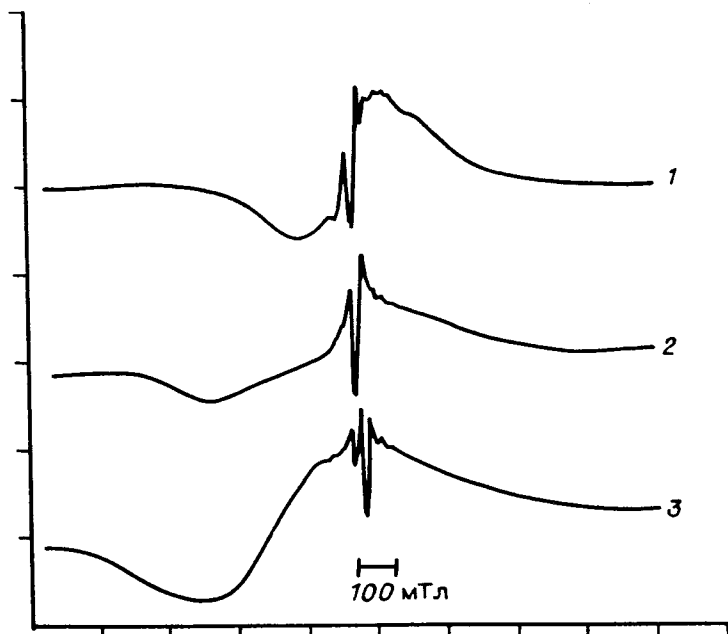


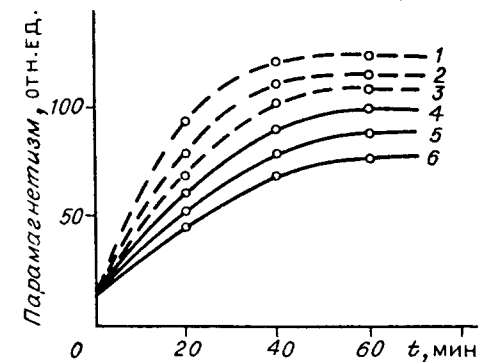
Рис. 4.2.6. Спектры ЭПР нефтепродуктов, поглощение которых обусловлено высокоспиновыми комплексами с большим обменным взаимодействием. 1 – асфальтит бензиновый (47% арланского гудрона); 2 – асфальтены усть-балыкского гудрона; 3 – асфальтит бензиновый западно-сибирского гудрона.

уровень энергий взаимодействия, более четко проявляются эффекты перемешивания и отторжения, т.е. растворения, осаждения и т.д.

В литературе имеются сведения об изменении парамагнетизма нефтепродуктов и органических веществ с температурой [24–29] и даже предложены термины “локальная активность”, “индуцированная реакционная способность” для обозначения явлений, которые в сущности являются следствием гомолитических процессов. Главной проблемой почти во всех технологиях нефтепереработки (да и вообще в нефтяном деле) представляется возникновение и устойчивое выпадение порошка с тривиальным названием “асфальтены”, причем температурные факторы играют здесь далеко не последнюю роль. Например, в процессе коксования динамика изменения парамагнетизма в сырье, асфальтенах, карбенах, карбоидах сырья, в полученном коксе прямо отражает химизм термоконденсации.

Серия экспериментов была проведена в бомбе при давлениях 0,5; 1 и 2 МПа и температурах 450 и 480 °С на образце гудрона западно-сибирской нефти, $T_{\text{кип}} > 450$ °С. Бомба представляла собой цилиндр с внутренним диаметром 22 мм и высотой внутренней полости 70 мм, герметично закрываемый завинчивающейся пробкой. Четыре бомбы устанавливали в нагреватель – латунный цилиндр диаметром 90 мм и высотой 100 мм, помещенный в печь. Крышка каждой бомбы присоединялась капилляром через редуктор к баллону с азотом. В каждую

Рис. 4.2.7. Зависимость парамагнетизма образца гудрона западно-сибирской нефти от времени выдержки при температурах 480 (1–3) и 450 °С (4–6) и давлениях в бомбе 2 (1 и 4); 1 (2 и 5) и 0,5 МПа (3 и 6).



бомбу ставили по четыре пирексовых стаканчика с навесками гудрона. Четыре бомбы позволяли получить четыре точки по времени (их охлаждали водой поочередно на 10, 20, 40, и 60-й минутах эксперимента). Асфальтены отмывали н-пентаном, а карбено-карбоиды – бензолом в аппарате Сокслета большого объема (в фильтровальных пакетах отмывали сразу всю партию образцов).

Зависимости парамагнетизма термообработанного гудрона и удельного парамагнетизма асфальтенов и карбенов-карбоидов от времени при различных температурах и давлениях показана на рис. 4.2.7 и 4.2.8. Общее число парамагнитных молекул растет во времени с ростом температуры и давления. Парамагнетизм асфальтенов вначале растет, но с появлением карбенов-карбоидов стабилизируется независимо от температуры и давления. Карбены-карбоиды, несмотря на рост их количества во времени, обладают удельным парамагнетизмом, не зависящим от температуры, давления, времени, т.е. постоянным для каждого типа сырья. Появление карбенов-карбоидов соответствует насыщению кривой удельного парамагнетизма асфальтенов [1, 4].

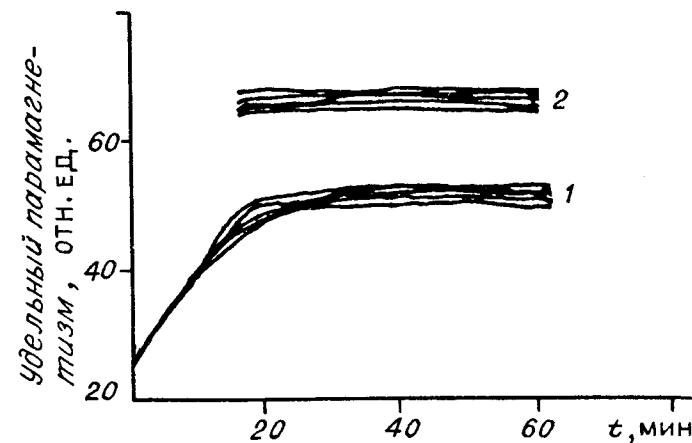


Рис. 4.2.8. Зависимость удельного парамагнетизма асфальтенов (1) и карбенов-карбоидов (2) гудрона (>450 °С) западно-сибирской нефти от времени выдержки при температурах 450 и 480 °С и давлениях в бомбе 0,5; 1 и 2 МПа.

Полученные зависимости показывают, что тип молекул, образующихся в процессе термоллиза, соответствует вначале свободным радикалам (в асфальтеновых ассоциатах) с концентрацией $10^{20} - 10^{21}$ сп/г, которая с выделением тепла и газовой фазы увеличивается на порядок. Если для асфальтенов она соответствовала 1–10 спином на ассоциат (при массе ассоциата 2000 а.е.м.), то для карбенов-карбонидов получается 10–100 спинов на такой же ассоциат или 1 спин на 20 единиц массы. Поскольку изложенное справедливо для любого сырья, из приведенных данных может быть сделан вывод, что образование жидкокристаллической мезофазы в процессе термоллиза лимитировано свободными радикалами, и их парамагнетизм – главное условие образования мезоморфных структур.

Взаимозависимость парамагнетики \leftrightarrow асфальтены все же подчиняется причинно-следственной связи: парамагнитные молекулы – причина, а порошкообразный продукт – следствие. Активность, энергия взаимодействия с окружающими молекулами различных радикалов (от очень стабильных дублетных состояний и парамагнитных комплексов, триплетных бирадикалов до короткоживущих, стабилизированных спин-поляризованными молекулами, продуктов гомолитических процессов – парамагнитных осколков молекул и триплетных возбуждений с относительно быстрым возвратом в синглетную форму) обуславливают различные типы высаживаемых порошков – асфальтенов и их поведение в дальнейшем. Но одно свойство у них общее: если в веществе отсутствуют парамагнетики и энергия гомолитического перехода слишком велика, то осадок – порошок (асфальтенов) не выпадает.

В заключение раздела полезно проследить динамику изменения парамагнетизма при температурных воздействиях, понимая, что им могут соответствовать асфальтены, рассматриваемые уже не как высаживаемые насыщенными углеводородами порошки, а как концентрат реальных парамагнитных молекул, которые при желании могут быть препарированы.

В бензинах термкрекинга и коксования тяжелого газойля западно-сибирской товарной нефти количество радикалов растет уже в 2–3 раза (рис. 4.2.9) в небольшом интервале температур 280–480 К [30]. Обратный ход эксперимента от более высоких температур к более низким дает на графике гистерезисную ветвь петли, ход которой зависит от времени пребывания образца при той или иной

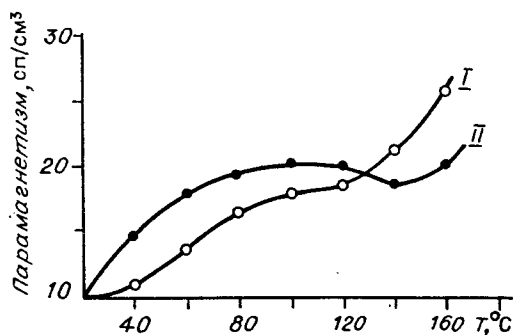
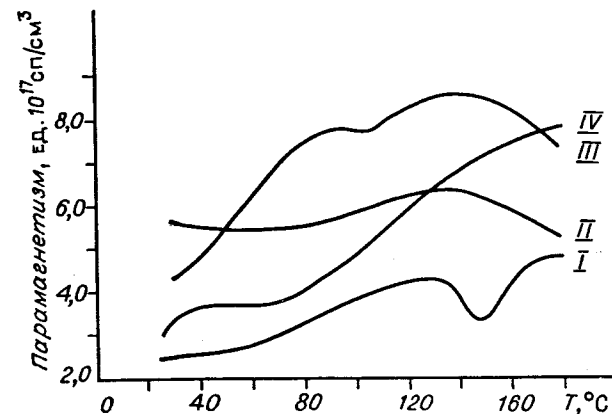


Рис. 4.2.9. Температурная зависимость парамагнетизма легкого (I) и тяжелого (II) газойлей коксования крекинг-остатка западно-сибирской товарной нефти. I – в единицах 10^{15} ; II – в единицах $2,5 \cdot 10^{18}$.

Рис. 4.2.10. Зависимость парамагнетизма прямогонных фракций и нефти от температуры. I – туймазинская нефть; II – западно-сибирская товарная нефть и ее; III – бутановый деасфальтат остатка; IV – тяжелый вакуумный газойль.



температуре. В керосиновых прямогонных дистилятах, вакуумных газойлях, нефтях и тяжелых дистилятах вторичного происхождения наблюдается рост парамагнетизма вдвое и более в тех же пределах изменения температуры, но ход кривой уже не такой монотонный. В прямогонных объектах время пребывания образца не так сказывается на парамагнетизме, как во фракциях вторичного происхождения. Зависимости парамагнетизма прямогонных продуктов западно-сибирской товарной нефти от температуры приведены на рис. 4.2.10. На кривых отмечаются экстремумы, связанные с активизацией при соответствующих температурах перерекombинации исходных радикалов и радикалов дальнейших гомолитических процессов.

В остаточных фракциях термовозбуждение молекул в спин-возбужденное состояние приводит к росту кривой изменения парамагнетизма от температуры на несколько порядков. Кроме того, выход летучих компонентов делает невозможным обратимость кривой при снижении температуры. Здесь рост парамагнетизма симбатен росту количества асфальтенов (см. рис. 4.2.8 и 4.2.9).

И наконец, кривые парамагнетизма при образовании кокса и его дальнейшей термообработке имеют участки роста, падения и стабилизации [3, 25, 29, 30] (рис. 4.2.11 и 4.2.12). Изменение ширины линии, отражающее вариацию потенциальной энергии взаимодействия радикалов, прямо

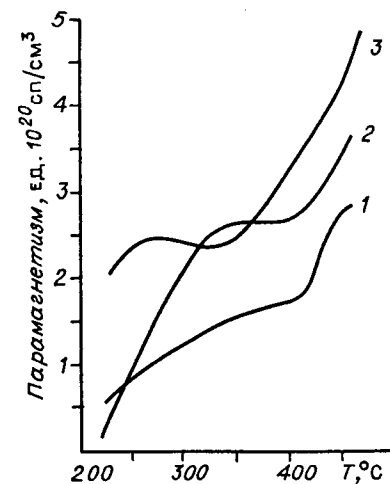
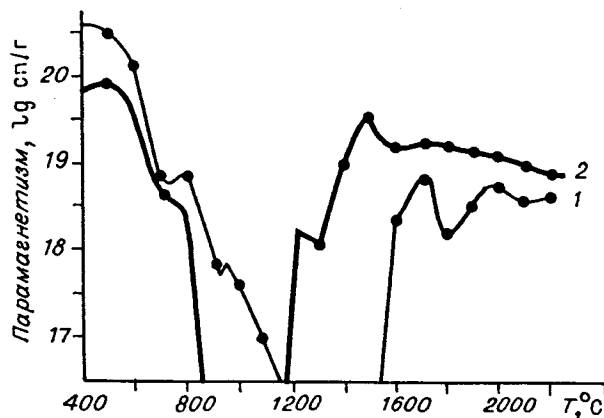


Рис. 4.2.11. Изменение парамагнетизма вторичных нефтепродуктов западно-сибирской товарной нефти при термоллизе. 1 – дистиллятный крекинг-остаток; 2 – смола пиролиза; 3 – гудрон.

Рис. 4.2.12. Парамагнитные характеристики коксов, прокаленных при различных температурах.

1 – из крекинг-остатка котуртепийской нефти; 2 – из вакуумного газойля западно-сибирской товарной нефти.



связано с уплотнением вещества в конце процесса, с ростом дисперсной фазы за счет массы дисперсионной среды по механизму гомолиза – образования ассоциативных комбинаций через обменные взаимодействия. Преобразование кокса при высокотемпературной прокатке – следствие углубления данного процесса, в котором вначале уходят летучие компоненты и происходит массовая рекомбинация ог-

ромного количества радикалов, а парамагнетизм фактически падает до нуля (этот минимум зависит от вида сырья [31, 32]), при дальнейшем повышении температуры появляется составляющая с электронами проводимости – графитовая фаза (рис. 4.2.13).

Анализ многочисленных данных различных инструментальных методов и сопоставление их указывают на то, что тяжелые углеводистые молекулы или отдельные атомы углерода соединяются в крупные структуры типа ассоциатов, полимеров или кристаллических решеток за счет спинового возбуждения и спиновой поляризации через влияние растворителя и(или) температуры. Отражением таких процессов являются асфальтены – парамагнитный порошок, отторгаемый молекулами с нулевой спиновой поляризацией.

Итак, не только асфальтены, но и более тяжелые и малорастворимые осадки нефтяных дисперсных систем имеют чисто парамагнитную природу.

Список литературы

1. Унгер Ф.Г. Роль парамагнетизма в образовании структуры нефтей и нефтяных остатков // Исследование состава и структуры тяжелых нефтепродуктов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. – С. 151-168.
2. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Парамагнетизм нефтяных дисперсных систем и природа асфальтенов – Томск, 1986. – 29 с. – (Препр. / АН СССР, Сиб. отд.-ние. Ин-т химии нефти; № 38).
3. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н., Гордеев В.Н., Кавышев А.Г. Исследование причин нестабильности жидких продуктов коксования // Исследования в области производства нефтяного кокса. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. – С. 122-131.
4. Унгер Ф.Г., Варфоломеев Д.Ф., Андреева Л.Н., Гордеев В.Н. Применение метода ЭПР к анализу парамагнетизма в нефтях и нефтепродуктах // Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. – М.: Наука, 1985. – С. 181-197.
5. Уотерс У. Химия свободных радикалов. – М.: Изд-во иностр. лит., 1948. – С. 319.
6. Нонхилел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. Структура и механизм реакций. – М.: Мир, 1977. – С. 606.
7. Пармон В.Н., Кокорин А.И., Жидомыров Г.М. Стабильные бирадикалы. – М.: Наука, 1980. – С. 239.
8. Shidata K., Kakiyama H., Sanada J., Sohma J. ESR determination of growing rafen of the mesophase embryo in petroleum residue // Fuel. – 1978. – Vol. 57. – P. 572-574.
9. Shidata K., Kakiyama H., Sanada J., Sohma J. ESR study of aggregated state in petroleum residue at high temperature // Fuel. – 1978. – Vol. 57. – P. 651-653.
10. Unger F.G., Andrejeva L.N. Grundlegende Aspekte der Chemie der Erdoele. Natur der Harze und Asphaltene // Erdoel und Kohle Erdgas Petrochemie. – 1994. – N 1. – S. 18-23.
11. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. – М.: Мир, 1979. – С. 504.
12. Минский В.И., Симасин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул (электронные оболочки). – М.: Высш. шк., 1979. – С. 407.
13. Кацнельсон А.А., Степанов В.С., Фарберович О.В., Сас А. Электронная теория конденсированных сред. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. – С. 240.
14. Хайрудинов И.Р. Исследование состава асфальтенов битумов, полученных окислением сернистого остаточного сырья // Тез. докл. 3-й Респ. науч.-техн. конф. "Проблемы глубокой переработки сернистых и высокосернистых нефтей". – Уфа: Уфимск. нефт. ин-т, 1981. – С. 102-104.
15. Mulliken R.S. Molecular compounds and their spektra. V. Orientation in molecular complexes // J. Chem. Phys. – 1955. – Vol. 23. – P. 397.

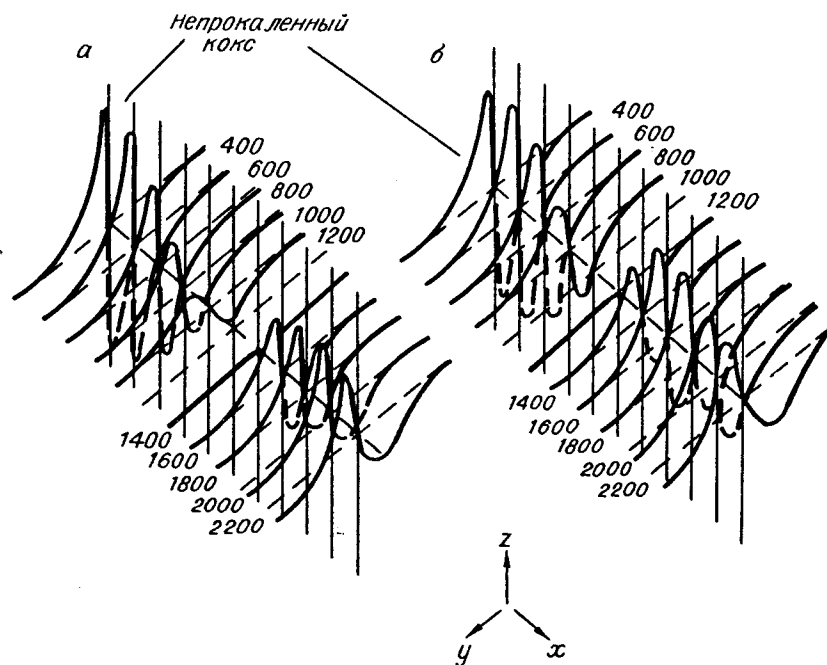


Рис. 4.2.13. Преобразование формы кривой в процессе прокатки кокса и появление линии Дайсона.

Коксы: а – из крекинг-остатка котуртепийской нефти; б – из вакуумного газойля западно-сибирской товарной нефти. По осям: x – температура прокатки, °C; y – ширина линии, отв. ед.; z – интенсивность, отв. ед.

16. Посадов И.А., Хусидман М.Б. Исследование структуры нефтяных асфальтенов методом ЭПР // Исследование в области химии и технологии переработки горючих ископаемых. – Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1975. – Вып. 2. – С. 9-12.
17. Yen T.F. Nitrogen superhyperfine splittings of vanadyl porphyrins in native asphaltenes // *Naturwissenschaften*. – 1971. – Bd. 5. – S. 267.
18. ГОСТ 11858-66 Метод определения содержания асфальтосмолистых веществ. – Введ. 02.03.66. // Нефтепродукты. Методы испытаний. – Ч. 1. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – С. 388-395.
19. Загорец П.А., Ермаков В.И., Атанасиц А.Г., Орлов В.В. ЭПР, структура растворов электролитов и электрохимическое генерирование свободных радикалов // Итоги науки и техники. Сер. Растворы, расплавы. – М.: ВИНТИ, 1975. – Т. 1. – С. 5-63.
20. Некрасов Б.В. Основы общей химии: В 2т. – М.: Химия, 1973. – С. 336, 369, 688.
21. Briant J. Sur queseignes facteurs influencant la formation de certains depots (paraffines, asphaltenes) dans les installations de production // *Rev. Inst. franc. petrole*. – 1963. – Vol. 18. – P. 1-16.
22. Липшван И.И., Григорьева Т.М., Лучкова С.А. и др. Изменение парамагнетизма торфа под действием неорганических добавок // Коллоид. журн. – 1975. – Т. 37, вып. 5(2). – С. 979-981.
23. Унгер Ф.Г., Яруллин К.С. Изучение геохимических путей внедрения металлов в нефть // Геология. Геофизика и полезные ископаемые Южного Урала и Приуралья. – Уфа: Изд-во АН СССР, Урал. отд-ние, 1991. – С. 132-140.
24. Железко Е.П., Печенько Б.Г. О кинетике образования и рекомбинации свободных радикалов в битумах // Тр. СоюздорНИИ. – Балашиха, Моск. обл., 1970. – Вып. 46. – С. 137-142.
25. Филалков А.С., Тян Л.С., Самойлов В.С., Смирнов Б.Н. Образование мезофазы и спектра ЭПР при низкотемпературной карбонизации графитирующихся веществ // Докл. АН СССР. – 1971. – Т. 198, № 3. – С. 649-650.
26. Берлин А.А., Воняцкий В.А., Любченко Л.С. Об эффекте локальной активации // Изв. АН СССР. ОХН. – 1962. – № 7. – С. 1312.
27. Берлин А.А., Воняцкий В.А. Об индуцированной реакционной способности соединений с системой сопряжений // Там же. – 1962. – № 7. – С. 1312-1313.
28. Унгер Ф.Г., Бородин Л.В. Исследование парамагнетизма остатков во времени // Исследование состава и структуры тяжелых нефтепродуктов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. – С. 52-643.
29. Данилькин Т.Д., Унгер Ф.Г. и др. Фазовые превращения при термоллизе нефтяных дисперсных систем // ХТТМ. – 1985. – № 8. – С. 31-33.
30. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н., Кухаренко О.А. и др. Парамагнитная природа асфальтенов и методические особенности исследования нефтяных систем // Исследование химического состава тяжелых фракций нефти и нефтяных остатков: Тр. микросимп., Плевен, 9-13 окт. 1989 г. – София: Ин-т орган. химии БАН, 1990. – С. 43-51.
31. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н., Ахметов М.М., Кавышев А.Г. Исследование дистиллятов вторичного происхождения методами радиоспектроскопии и масс-спектрометрии // Схемы и процессы глубокой переработки нефтяных остатков. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1983. – С. 17-26.
32. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Парамагнитная природа асфальтенов и новые технологические возможности переработки нефтяного сырья // Исследование химического состава тяжелых фракций нефти и нефтяных остатков: Тр. микросимп., Плевен, 9-13 окт. 1989 г. – София: Ин-т орган. химии БАН, 1990. – С. 107-116.
33. Унгер Ф.Г., Ахметов М.М., Бородин Л.В., Зайцева С.А. Методика определения парамагнетизма сырых и прокаленных коксов // Исследование остаточных продуктов нефтепереработки. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. – С. 104-106.
34. Зайцева С.А., Ахметов М.М. и др. Исследование закономерностей изменения структуры нефтяных коксов, полученных из различных видов сырья рентгеноструктурным методом // Там же. – С. 107-113.

Глава 5

ОБРАТИМАЯ ГОМОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. ПРИРОДА СМОЛ

Длительный путь теоретической подготовки, проб, заблуждений и успехов в исследовании тяжелых нефтяных систем привел к разработке безукоризненной инструментальной методологии, которая, в свою очередь, позволила обосновать природу коллоидов в нефтяных системах. И, конечно, кроме концентрата парамагнитных веществ – порошка с тривиальным названием “асфальтены” – большой интерес представляла некоторая часть асфальтенов, которая как бы не укладывалась в теоретические рамки.

Многие осадки (асфальтены), полученные традиционным методом осаждения н-парафинами и “очищенные” от “примесей неасфальтенов” тщательной отмывкой в аппарате Сокслета, не дают спектров ЯМР вообще [1]. У большинства асфальтенов, осажденных по ГОСТ-11858-66, ЯМР-спектры малоинтенсивны, дискуссия по этому факту впервые открыта в [2]. Но у осадков, полученных “горячим” методом Гольде, спектры столь интенсивны, что их трудно отличить от таковых у остатков перегонки, и принадлежат они диамагнитной примеси парамагнитного осадка асфальтенов. Эти соединения нельзя путать с основным веществом.

Упорные эксперименты с переосаждением асфальтенов показали, что они в зависимости от “неуловимого изменения” условий могут выпасть в осадок или остаться в растворе.

Возникновение этих веществ в асфальтенах долгое время пытались объяснить так называемым “соосаждением”, которое сопровождает экстракционные процессы при любых его кратностях. В феноменологической теории экстракционные процессы описываются аналитическими выражениями, которые недвусмысленно ограничивают как полноту извлечения экстрактов, так и чистоту рафинатов. Однако такого рода объяснение выглядит скорее попыткой подогнать одно непонятное явление под другое и не приводит к истине.

Экспериментальные факты существования гомолитических процессов позволяют более убедительно, наглядно и без противоречий с квантовой теорией проследить путь (маршрут реакции) преобразования вещества НДС при его выпадении в осадок.

Часть молекул во время растворения (и/или нагрева) переходит в возбужденное состояние или претерпевает разрыв слабой связи с образованием радикальной пары. Молекула становится триплетной или

распадается на радикалы, не давая спектра ЯМР. Ввиду положительного знака энергии взаимодействия с молекулами растворителя (насыщенные углеводороды) эти вновь появившиеся парамагнетики выпадают в осадок вместе с остальными парамагнетиками. Осадок удаляется из растворителя. Высокоскоростных молекул по мере высыхания растворителя становится все меньше, и наконец созревают условия для обратного триплет-синглетного перехода и(или) рекомбинации радикальных пар, что снова дает возможность наблюдать спектры ЯМР таких молекул. Энергия переходов весьма невелика – она сравнима с энергиями межмолекулярных взаимодействий; при наличии большого набора соединений в нефтях обычно находятся такие, которые соответствуют ей.

Указанный маршрут подтверждается также тем, что заводской процесс деасфальтизации бутаном при подъеме температуры реактора может быть осуществлен так, что в осадок переводится вещества больше, чем остаток перегонки до 450 °С, и эти бутановые смолы имеют парамагнетизм, сравнимый с парамагнетизмом остатка перегонки.

Таким образом, влияя на молекулы притоком и оттоком энергии с помощью вариации температур и растворителей, можно переводить соединения с подходящей структурой (а в более жестких условиях – любые соединения) в пара- и диамагнитное состояния. Те молекулы нефтяных систем, которые позволяют варьировать их состоянием в условиях обратимого гомолиза (не приводящего к образованию газовой фазы, т.е. с достижимостью обратного перехода) в совокупности составляют смесь, названную нами ВПП (вещества с переменным парамагнетизмом).

ВПП относятся к классу соединений, известных в литературе как “углеводород Шленка”, “реактив Чичибабина”, но в массовом количестве содержащихся в нефтеподобных веществах и потому представляющих значительный интерес для химической индустрии.

Для концентрирования этих веществ была разработана установка, на которой удалось устойчиво выделять ВПП при различных температурах.

В работе [3] понятие ВПП соединено с понятием “нефтяные ингибиторы и стабилизаторы полимеров”; тем самым последние приобрели теоретическую базу, одновременно потеряв ореол таинственности.

Однако самым важным достижением, полученным в результате анализа “веществ с исчезающими спектрами ЯМР” и “веществ с переменным парамагнетизмом”, является то, что природа нефтяных смол стала теперь понятной. Таким образом, обратимая гомолитическая диссоциация позволила решить главные вопросы природы САВ – не только уточнить детали парамагнитной природы асфальтенов, но и установить парамагнитную природу смол.

5.1. Выделение и исследование соединений, обладающих низкими энергиями обратимых синглет-триплетных переходов

5.1.1. Установка и методика выделения

Обратимые синглет-триплетные переходы свойственны в той или иной мере всем нефтеподобным системам. Даже в состав бензинов прямой гонки входят так называемые смолы (характеристика “содержание смол” – одно из товарных требований качества этого вида жидких топлив). Бензиновые фракции обладают парамагнитной примесью на уровне 10^{15} сп/г. Большим избытком насыщенных углеводородов C_4-C_5 ее удастся высадить, но осадок – не порошок, а вязко-смолистое вещество.

Такого же сорта примеси смол и парамагнетиков в том или ином количестве присутствуют во всех нефтепродуктах. Высаженные смолы имеют различный парамагнетизм и при его большой величине – малоинтенсивный спектр ЯМР. Похожая закономерность наблюдается и у асфальтенов. Чем ниже их парамагнетизм, тем разрешеннее и интенсивнее спектр ЯМР. Для экспериментального наблюдения этого обстоятельства достаточно получить серию спектров на осадках (асфальтенах) и смолах в процессе отмывки первых в аппарате Сокслета. Смолы, накапливаясь в нижней части аппарата, дают интенсивный спектр ЯМР. Спектр ЯМР порошка из верхней части аппарата становится все менее интенсивным и разрешенным и в конце концов исчезает, а парамагнетизм растет. Разогретые смолы дают очень малоинтенсивный и плохо разрешенный спектр ЯМР и интенсивный спектр ЭПР. Охлажденные смолы ведут себя противоположным образом – у них менее интенсивный (иногда в сотни раз) спектр ЭПР и “хороший” спектр ЯМР.

То, что парамагнетизм и антибатная интенсивность спектров ЯМР асфальтенов и смол из одного и того же сырьевого источника зависят от способов их выделения, позволяет объяснить природу смол обратимыми гомолитическими процессами. Мало того, появляется возможность фракционирования смол по энергии гомолиза, т.е. в зависимости от количества растворителя и температуры процесса.

Способ выделения фракций или веществ с переменными парамагнитными свойствами (ВПП) основан на последовательной экстракции нефтяного сырья при различных температурах насыщенными углеводородами. Нефтяное сырье разделили на фракции, отличающиеся по энергетическому уровню стабильности соединений к внешним воздействиям, т.е. по энергии обратимого перехода из диамагнитного состояния в парамагнитное. Таким образом, целенаправленно были извлечены из нефтяных систем вещества, по свойствам выделения адекватные асфальтенам, но находящиеся в вязко-жидком агрегатном состоянии. Они обладают низкими энергиями обратимого синглет-триплетного (запрещенного) перехода и непосредственно после осаждения переходят в диамагнитное состояние (их парамагнетики рекомбинировали, а три-

плетные состояния перешли в синглетные). Кроме сугубо исследовательской цели, использование известных приемов для выделения нетрадиционных веществ дало возможность получить из тяжелого нефтяного сырья продукты с полезными технологическими свойствами и оценить их реальную применимость в процессах радикального характера.

Лабораторная установка (рис. 5.1.1), изготовленная специально для выделения ВПП, позволила фракционировать различное нефтяное сырье для выделения веществ с порогом энергетической стабильности в пределах, ограничиваемых комнатной и критической температурами растворителя. В качестве газа поддержания давления в первых экспериментах был использован благородный газ (аргон), который сам не мог участвовать в гомолитическом процессе, поскольку сферически

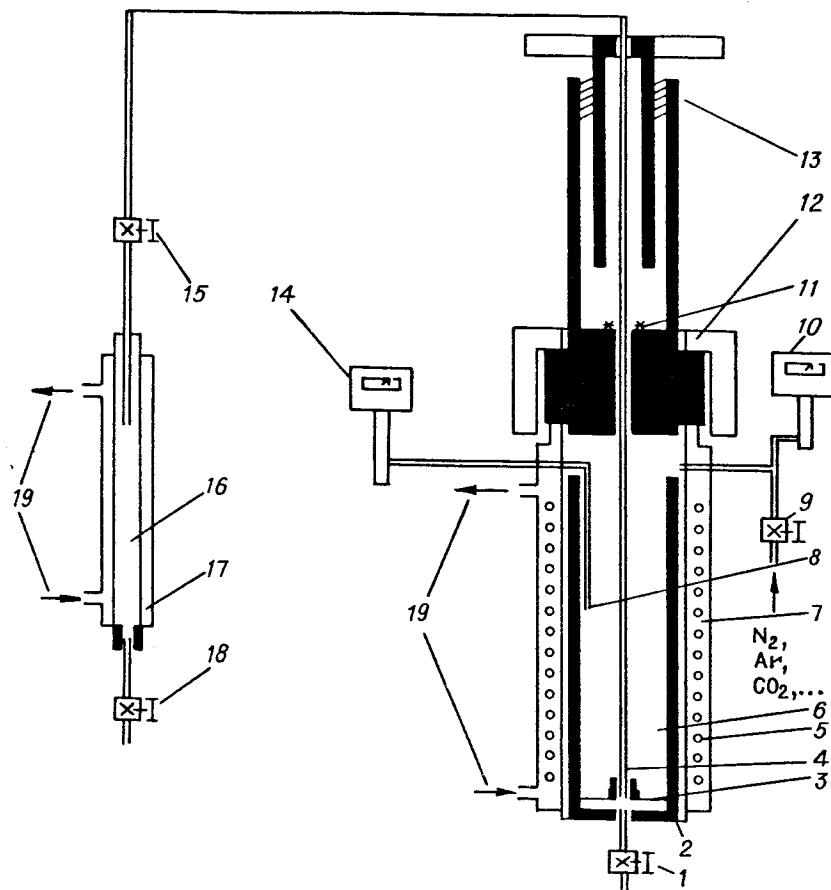


Рис. 5.1.1. Схема установки для получения веществ с переменным парамагнетизмом.
1 – вентиль сливной; 2 – защитная футировка; 3 – насадка; 4 – пробоборборник; 5 – нагревательные элементы; 6 – реактор; 7 – холодильник; 8 – термopapa; 9 – вентиль подачи газа; 10 – манометр; 11 – сальниковое уплотнение; 12 – крышка реактора; 13 – винтовой механизм перемещения пробоборборника; 14 – прибор для контроля температуры; 15 – запорный вентиль; 16 – пробоборборник; 17 – холодильник; 18 – вентиль сливной; 19 – охлаждающий реagent.

симметричный атом его полностью лишен признаков спиновой поляризации. В конструкции установки были предусмотрены шлюзовой выпуск продукта и закачка растворителя для предотвращения попадания в рабочую камеру кислорода воздуха, который триплетен, спин-поляризован и не мог не оказывать влияния на ход гомолитического процесса. В дальнейшем применяли азот, поскольку в рамках рабочих температур он обладает почти теми же свойствами. Фракционирование производили н-пентаном. Стабильность температурного режима ($\pm 1-2^\circ\text{C}$) обеспечивали с помощью автоматического регулятора. Основные режимные параметры:

давление аргона	3 МПа (30 атм);
температурный интервал	293–373 К;
скорость нагревания	2,5 град/мин;
время контакта с растворителем в реакторе	3 ч;
температуры отбора фракций	373, 353, 333, 313, 293 К;
кратность	1:10.

Возможны два варианта выделения ВПП:

— первый: сдвинуть равновесие обратимого гомолитического процесса перехода диамагнетика \leftrightarrow парамагнетика вправо, подняв температуру реакционной среды, осадить парамагнетики н-пентаном, а при более низких температурах отбирать их в диамагнитном состоянии.

— второй: ступенчато повышая температуру, вовлекать в гомолитическую реакцию молекулы со все более высоким энергетическим порогом и отбирать в каждом новом температурном интервале образовавшиеся парамагнетики, которые, уже будучи извлеченными из установки, рекомбинируют. Предварительные эксперименты показали, что при 423 К гомолитическая диссоциация в растворах НДС необратима.

Навеску нефтепродукта растворяли в н-пентане, выдерживали в течение 12 ч при комнатной температуре, а затем помещали в реактор, где устанавливался рабочий режим температуры и давления. При этих параметрах раствор выдерживали 3 ч, затем отбирали I фракцию. После охлаждения реактора до комнатной температуры в него вводили очередную порцию н-пентана (равную первой) и нагревали до следующей температуры (ниже первой). Алгоритм отбора и изменения температуры повторяли n раз, получив соответственно n фракций. Цвет фракций менялся от темно-коричневого (почти черного) у фракции I до светло-прозрачного у фракции V. После отбора последней фракции в реакторе оставался хорошо “отмытый” осадок типа “асфальтены”, нерастворимый в н-пентане, его удаляли из реактора хлороформом. Фракции отбирали через специальный пробоприемник (см. рис. 5.1.1), где их охлаждали до комнатной температуры во избежание рекомбинации парамагнитных молекул на воздухе. Растворитель удаляли при комнатной температуре на роторном испарителе, фракции сушили в вакуумном сушильном шкафу при комнатной температуре. Характеристики выделенных фракций приведены в табл. 5.1.1.

Парамагнетизм полученных фракций увеличивался с повышением температуры и оставался низким – при комнатных. Наибольший выход

и разнообразие гетероатомов наблюдались у фракций бензинового деасфальтизата гудрона (>500 °С) западно-сибирской товарной нефти.

Т а б л и ц а 5.1.1
Физико-химические параметры выделенных фракций

Фракция	Температура отбора, К	Выход к исходной навеске, мас. %	Молекулярная масса, а.е.м. (криоскопия)	Элементный состав, мас. %				
				C	H	N	S	O
Нефть Русская								
I	373	55,5	351	88,04	11,46	0,21	0,43	0,90
II	353	21,9	358	87,91	11,46	0,22	0,44	1,01
III	333	6,9	354	88,00	11,45	0,23	0,45	0,98
IV	313	2,0	356	88,66	11,41	0,27	0,46	0,97
V	293	0,9	381	88,24	11,31	0,26	0,53	0,83
Остаток	293	12,8	774	84,84	8,53	0,95	1,44	2,90
Деасфальтизат бензиновый								
I	373	66,0	693	85,16	10,01	0,54	2,43	0,96
II	353	15,0	814	87,07	9,88	0,53	2,32	1,02
III	333	8,0	807	86,57	11,14	0,54	2,41	1,21
IV	313	2,0	828	86,12	9,34	0,55	2,34	1,27
V	293	1,0	990	86,21	9,74	0,50	2,44	2,13
Остаток	293	8,0	1403	85,80	8,58	1,05	2,60	2,26
Смолы бутановые								
I	373	35,8	769	86,10	9,15	0,65	2,00	
II	353	5,0	882	87,15	9,02	0,59	2,27	
III	333	2,0	804	86,80	9,30	0,62	2,45	
IV	313	1,4	800	86,75	9,25	0,75	2,60	
V	293	—	—	—	—	—	—	
Остаток	293	55,8	1435	86,12	8,90	1,45	2,82	

5.1.2. Исследование жидких продуктов процесса обратимой гомолитической диссоциации

Для детальных исследований были выбраны три объекта: фракция I, как наиболее богатая акцепторами алкильных радикалов, остаток фракционирования, отличающийся максимальным парамагнетизмом и содержанием АПР, и исходный бензиновый деасфальтизат.

Свойства жидких продуктов процесса обратимой гомолитической диссоциации исследовали в растворителях различной полярности (четырёххлористый углерод, хлороформ). Выбор растворителей определялся растворимостью в них всех фракций ВПП, включая остаток фракционирования, а также возможностью использования этих растворителей в методах ИК-, ЯМР-спектроскопии, микрокалориметрии.

Кинетические исследования. Кинетические параметры выделенных фракций определялись с использованием в качестве модельной реакции инициированное окисление кумола по методике [4–6], разработанной на основе известных трудов Эмануэля с соавторами о роли среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. Метод дает возможность отдельно регистрировать количества акцепторов высокоэнергичных алкильных и сравнительно малоактивных акцепторов перекисных радикалов, каждый из которых характеризуется собственным наклоном линейного участка кинетических кривых поглощения кислорода, построенных в логарифмических координатах.

Механизм реакций взаимодействия органических веществ с растворенным кислородом хорошо изучен и основан на восьми стадиях вырожденного разветвления. Зарождение цепи здесь, как правило, промотируется инициатором, который распадается на радикалы. Необходимо отметить, что в жидкофазных процессах все инициирование происходит за счет гомолитических процессов, степень обратимости которых при различных условиях равноценна переменному количеству инициаторов. Данная методика применена для оценок ВПП.

Анализ полученных данных показал, что по мере отбора фракций наблюдается рост “молекулярных масс” (определенных в нафталине) и количества акцепторов пероксирадикалов (АПР), в то время как содержание акцепторов алкильных радикалов (ААР) снижается вплоть до полного отсутствия у хорошо “отмытого” остатка фракционирования (табл. 5.1.2). Из таблицы следует, что при необходимости могут быть получены ВПП с широким набором кинетических параметров, пригодные для осуществления различных химических реакций.

Т а б л и ц а 5.1.2

Физико-химические характеристики деасфальтизата бензинового и ВПП

Объект	Содержание, мас. %		ПМЦ, 10 ¹⁸ см ³	Кинетические параметры при температуре 333 К, отн. ед.	
	V	Ni		АПР	ААР
Деасфальтизат бензиновый	0,0090	0,0040	2,76	0,48	15,0
Фракции: I	0,0049	0,0021	2,13	0,10	180,0
II	0,0044	0,0021	2,0	0,14	100,0
III	0,0052	0,0034	2,1	0,23	81,0
IV	Не определяли	—	2,0	0,32	4,1
V	Не определяли	—	2,0	0,35	5,3
Остаток фракционирования	0,0314	0,0143	71,4	0,78	Отсутствует

Электронный парамагнитный резонанс. Исследования методом ЭПР-спектроскопии проводили в условиях разбавления и изменения температурного режима. Образцы деасфальтизата бензинового и ВПП помещали в ампулы, из которых удаляли воздух, затем ампулы запаивали. Приготовленные таким образом вещества нагревали в резонаторе ЭПР-спектрометра в интервале температур 298–373 К. Результаты измерений приведены на рис. 5.1.2. При расчете парамагнетизма учитывали плотность вещества и коэффициент теплового расширения. За единицу принята концентрация спинов в объектах исследования

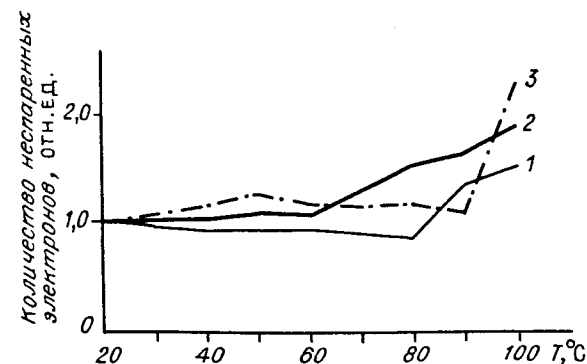


Рис. 5.1.2. Относительное изменение интенсивности ЭПР-сигнала при нагревании образцов деасфальтизата бензинового (1), фракции I (2) и остатка фракционирования (3).

Рис. 5.1.3. Изменение интенсивности ЭПР-сигналов растворов ВПП в CHCl_3 (а) и CCl_4 (б) как функция логарифма кратности разбавления. 1 – деасфальтизат бензиновый; 2 – фракция I; 3 – остаток фракционирования.

при комнатной температуре. Из рисунка видно, что в используемом интервале температур концентрация спинов изменялась приблизительно в два раза.

Эксперименты в условиях разбавления выполняли с двумя растворителями: CHCl_3 и CCl_4 при температуре 298 К. Готовили серии растворов с массовым соотношением вещества и растворителя 1:1; 1:2; 1:4; 1:10; 1:16; 1:34; 1:68. На рис. 5.1.3 показано изменение интенсивности ЭПР-сигналов растворов ВПП как функции логарифма кратности разбавления. Судя по профилям кривых, растворитель оказывает существенное влияние на парамагнетизм. Уже при небольших разбавлениях (1:1, 1:2) наблюдается резкое повышение концентрации спинов в растворах по сравнению с концентрацией в исходном образце. При дальнейшем разбавлении ход кривых изменения концентрации спинов имеет полиэкстремальный характер. Изменения парамагнетизма растворов деасфальтизата и остатка в хлороформе оказались более значительными, чем растворов в четыреххлористом углероде. Для фракции I, наоборот, для растворов в CCl_4 отмечено более существенное изменение концентрации спинов. Следовательно, содержание парамагнитных центров в растворах ВПП зависит от природы растворителя, кратности разбавления и начальной их концентрации в исходном образце, обусловленной параметрами режима выделения. В растворах фракции I гомолитические процессы (рост концентрации спинов и их убыль) идут интенсивнее, чем в других образцах, особенно под воздействием четыреххлористого углерода, хотя парамагнетизм в исходном состоянии у фракции I наименьший по сравнению с деасфальтизатом и остатком.

На рис. 5.1.4 приведены температурные зависимости относительного изменения парамагнетизма ВПП в растворителях разной природы с различными кратностями разбавления. Сравнительный анализ показал, что сильнее всего концентрации спинов изменяются при воздействии четыреххлористым углеродом на фракцию I и последующем

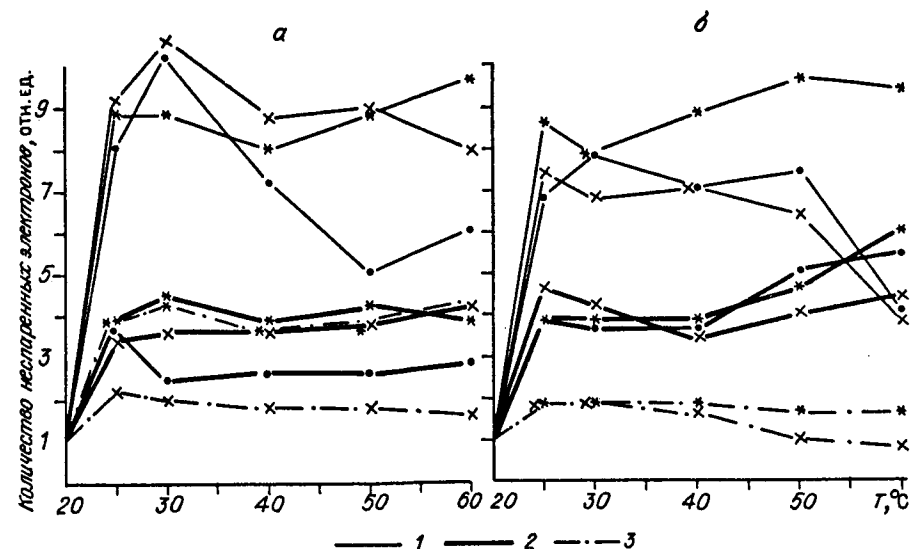
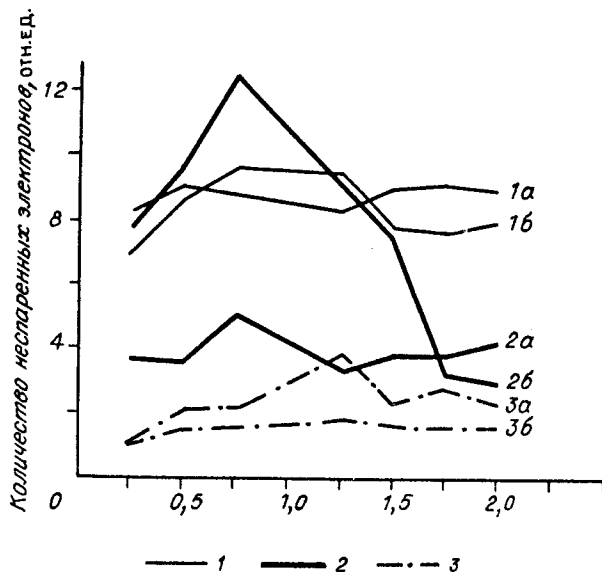


Рис. 5.1.4. Зависимости относительного изменения концентраций ПМЦ растворов НДС в хлороформе (а) и в четыреххлористом углероде (б) от температуры для кратностей 1:1 (•); 1:2 (x) и 1:10 (*).

1 – деасфальтизат бензиновый; 2 – фракция I; 3 – остаток фракционирования.

нагреванию растворов. В аналогичных условиях изменения концентрации парамагнетиков минимальны у остатка фракционирования, деасфальтизат занимает промежуточное положение. При воздействии на эти же образцы хлороформом с последующим повышением температуры наиболее сильны изменения концентраций спинов во всей серии растворов деасфальтизата. В разбавленных растворах (1:10) фракции I и остатка в хлороформе изменение концентрации ПМЦ при нагревании примерно одинаково, а для концентрированных растворов фракции I характерны более значительные изменения по сравнению с остатком фракционирования. Следовательно, хорошо “отмытый” концентрат парамагнитных молекул, который образуется в наиболее жестких условиях при выделении ВПП из нефтеподобных систем, в наименьшей степени подвержен изменениям под воздействием растворителей и температур, т.е. для смещения kT такой системы, состоящей из ассоциатов с большими энергиями взаимодействия между молекулами, нужны более сильные внешние факторы.

На рис. 5.1.5 представлены фрагменты ЭПР-спектров растворов ВПП разных концентраций и температур. Как следует из экспериментальных данных, под воздействием растворителей и температур происходит изменение ЭПР-спектров растворов как деасфальтизата, так и ВПП. При усилении внешних воздействий на систему интенсивность линий сверхтонкой структуры парамагнитного ванадия падает, вплоть до исчезновения. Одновременно наблюдается уширение сигнала свободных радикалов и рост концентрации спинов. При этом влияние растворителей на изменение ЭПР-спектров ВПП более значительно,

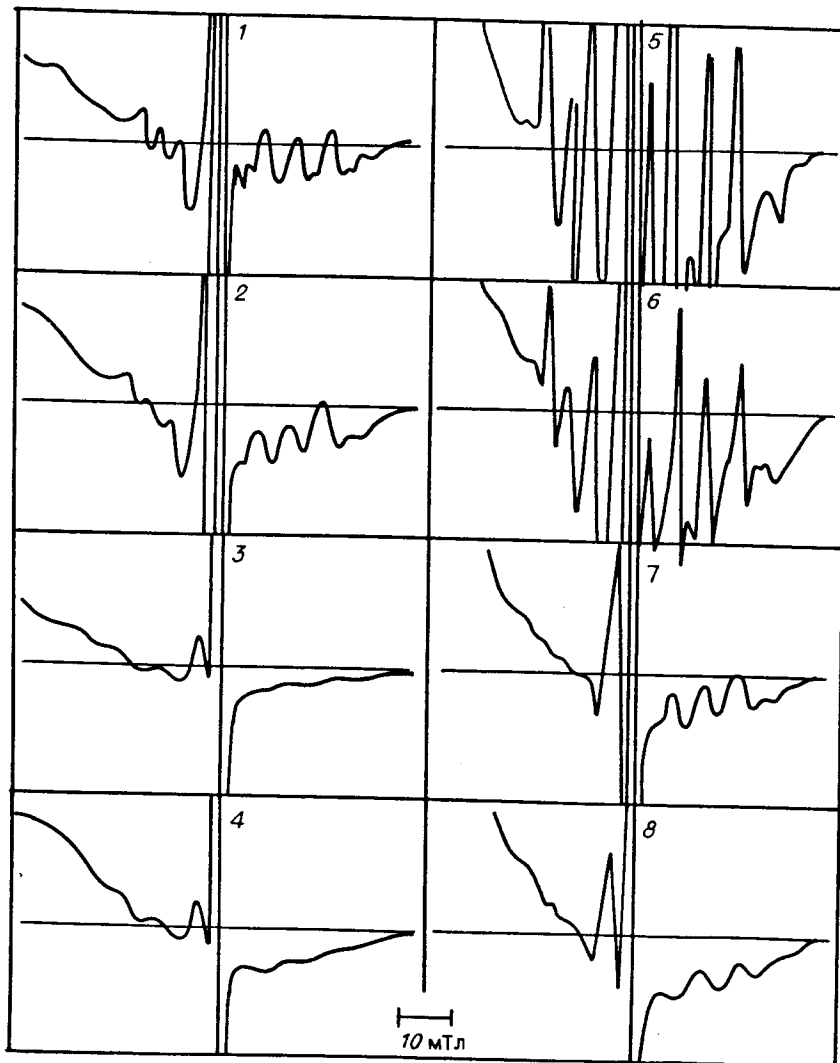


Рис. 5.1.5. Фрагменты ЭПР-спектров растворов НДС в хлороформе (слева) и четыреххлористом углеороде (справа) при температурах 25 (1, 3, 5, 7) и 60 °С (2, 4, 6, 8) и отношениях масс вещества и растворителя 1:2 (1, 2, 5, 6) и 1:10 (3, 4, 7, 8).

нежели температур. Из двух растворителей (CHCl_3 и CCl_4), хлороформ вызывает более существенные уширения сигналов на спектрах ЭПР.

Интересно, что спектры ЭПР самых различных природных объектов (см. рисунки разд. 3.2 гл.3) и выделенных из них фракций часто содержат широкие линии. Достойна теоретической проверки версия об уширении линий спектров ЭПР объектов со спин-поляризованными молекулами при воздействии на них молекул с большим зарядовым

дипольным моментом, однако это выходит за пределы обсуждаемой темы.

Таким образом, при изменении условий изменяется не только количественное содержание парамагнитных центров, но и качественная картина линий ЭПР спектров ВПП.

ИК-спектроскопия. Поскольку из некоторого различия образцов ВПП по элементному составу и молекулярным массам (деасфальтизат – 751; фракция I – 693; остаток – 1403) невозможно установить причину абсолютно разного содержания в них акцепторов алкильных и пероксирадикалов, а также объяснить особенности сложного поведения их в ЭПР, была применена ИК-спектроскопия, также способная детектировать протекание гомолитических процессов (см. табл.3.5.2, рис. 3.5.1 и 3.5.2 гл. 3) [7].

Исследование растворов ВПП в хлороформе и CCl_4 методом ИК-спектроскопии показало, что спектры всех образцов ВПП подобны независимо от температуры отбора фракций и природы растворителя и различаются только интенсивностью полос поглощения. Результаты эксперимента позволяют также заключить, что особенности поведения ВПП в условиях разбавления растворителями (CHCl_3 , CCl_4) обусловлены различной способностью молекул фракции I, остатка фракционирования и деасфальтизата принимать участие в гомолитических процессах, т.е. различной способностью молекул ВПП к синглет-триплетным переходам при изменении внешних воздействий. Поскольку характер относительного изменения оптического поглощения образцов ВПП в зависимости от разбавления хорошо согласуется с таковым для интенсивности ЭПР-сигналов ВПП в аналогичных условиях, можно с большой вероятностью констатировать, что под воздействием растворителей, особенно с увеличением доли растворителя в системе, изменяется ее kT и соударения молекул растворителя с молекулами ВПП становятся более энергичными, вплоть до разрыва отдельных связей. Вследствие таких процессов интенсивность характеристических полос поглощения ИК-спектров ВПП возрастает. Основную роль здесь, согласно работам [7–15], должны играть N-, O- и S-содержащие структурные фрагменты, а именно: S=O ; C=O ; N-H ; $-\text{NO}$; а также колебания сопряженных C-C связей ацетоксигрупп и бензольных колец.

Действительно, для всех образцов ВПП независимо от температуры отбора и растворителя (CHCl_3 и CCl_4) характерно наличие семи характеристических полос поглощения. Самая большая интенсивность оптического поглощения наблюдалась для полос 1692 см^{-1} (валентные колебания карбонильной группы различных типов соединений); 1600 см^{-1} (валентные колебания бензольных колец) и 1308 см^{-1} (колебания сульфогруппы, S=O). Соотношение интенсивностей полос поглощения 1600 и 1692 см^{-1} указывает на полисопряженный характер фракций ВПП (наличие сопряженных систем и присутствие металлов). Кроме того, выделены и идентифицированы N- и O-содержащие функциональные группы: OH , NH , NO , ацетоксигруппа, а также деформационные колебания $\text{C}_{\text{аром}}-\text{H}$. Определенные значения $D_{\text{опт}}$ и вид кривых изменения $D_{\text{и}}^{\text{v}}$ характеристических полос поглощения в зависимости от

температуры отбора фракций ВПП свидетельствуют о том, что минимальные значения оптической плотности всех идентифицированных полос принадлежат фракции I. От фракции I к фракции V наблюдается рост $D_{оп}^V$. Максимальные значения $D_{оп}$ отмечаются у остатка фракционирования, ему же свойственна самая высокая степень полисопряжения.

Микрокалориметрия. Энергетика гомолитических процессов в ВПП. Примененный микрокалориметр МКДП-2 конструкции КБ ИХН СО РАН [16–21] имеет следующие технические характеристики:

диапазон рабочих температур, °C	20 – 70
порог обнаружения:	
по мощности (мкВт)	0,1
по энергии (мкДж)	20
стабильность, мкВт	0,1
постоянная времени, с	200
габаритные размеры, мм	600 × 500 × 300
масса, кг	50

Исследование энтальпий растворения выполняли по двум направлениям, изменяя кратность растворителя и температуру. Для первого эксперимента (298 К) использовали серии растворов с массовым соотношением объект:растворитель = 1:10, 1:20, 1:30, 1:40, 1:100.

Влияние температуры (298, 313, 333 К) на изменение тепловых эффектов процессов растворения НДС в CHCl_3 и в CCl_4 и на величину энтальпий растворения (ΔH , кДж/моль) рассматривали при постоянной концентрации раствора объект:растворитель = 1:10.

Примеры кривых, отражающих тепловые эффекты процесса смешивания растворителя с ВПП, приведены на рис. 5.1.6. Структура кри-

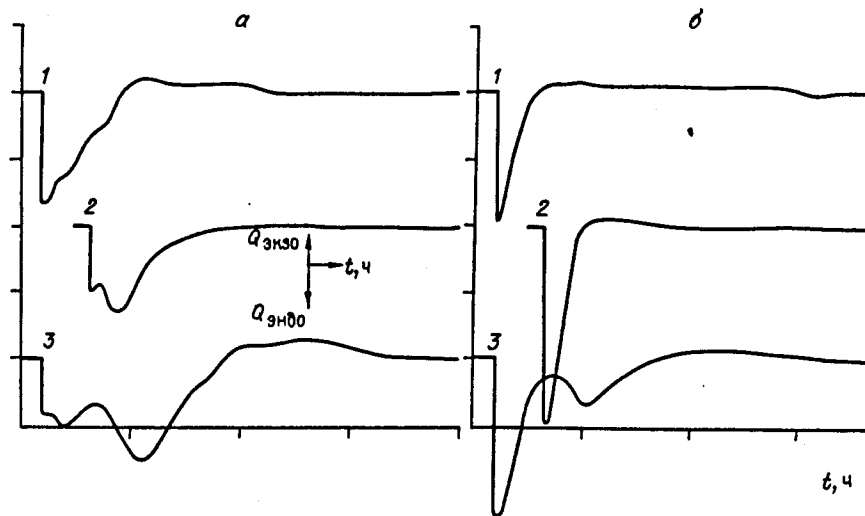


Рис. 5.1.6. Тепловые эффекты процессов растворения НДС в CCl_4 (а) и в CHCl_3 (б). Температура 60 °C; отношение масс вещество:растворитель = 1:10. 1 – деасфальтизат бензиновый; 2 – фракция I; 3 – остаток фракционирования.

вых достаточно наглядна – она представляет собой функцию мощности тепловыделения (экзоэффект) или теплопоглощения (эндоэффект) во времени. Полная интегральная характеристика кривой перемешиваемого в растворителе вещества есть энтальпия (ΔH) процесса перемешивания (табл. 5.1.3 и 5.1.4).

Таблица 5.1.3

Микрокалориметрическое определения энтальпий растворения НДС в зависимости от разбавления при 298 К, кДж/моль

Соотношение масс объект:растворитель	Деасфальтизат		Фракция I		Остаток	
	CHCl_3	CCl_4	CHCl_3	CCl_4	CHCl_3	CCl_4
1:10	$\begin{Bmatrix} +4,35 \\ -0,59 \end{Bmatrix}$	+3,48	$\begin{Bmatrix} +4,59 \\ -1,16 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} +3,21 \\ -1,16 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -6,07 \\ +2,24 \end{Bmatrix}$	+3,55
1:20	$\begin{Bmatrix} +4,70 \\ -0,25 \end{Bmatrix}$	+5,80	+4,21	$\begin{Bmatrix} +5,37 \\ -1,22 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -6,75 \\ +0,20 \end{Bmatrix}$	+4,38
1:30	$\begin{Bmatrix} +5,66 \\ -0,59 \end{Bmatrix}$	+8,47	+3,45	+7,30	$\begin{Bmatrix} -2,29 \\ +3,20 \end{Bmatrix}$	+5,93
1:40	+5,84	+9,10	+5,87	+7,19	$\begin{Bmatrix} -3,35 \\ +0,54 \end{Bmatrix}$	+6,97
1:100	+12,35	+14,78	+4,28	+9,52	$\begin{Bmatrix} -4,28 \\ +4,94 \end{Bmatrix}$	+9,10

Примечание: Знак плюс соответствует эндотермическому эффекту, минус – экзотермическому.

Таблица 5.1.4

Микрокалориметрическое определение энтальпий растворения НДС при различных температурах, кДж/моль

Объект	Температура, К					
	CHCl_3			CCl_4		
	298	313	333	298	313	333
Деасфальтизат	$\begin{Bmatrix} +4,35 \\ -0,59 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} +4,28 \\ -0,36 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} +1,13 \\ -1,04 \end{Bmatrix}$	+3,48	+6,86	$\begin{Bmatrix} +3,39 \\ -1,35 \end{Bmatrix}$
Фракция I	$\begin{Bmatrix} +4,59 \\ -1,15 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} +2,72 \\ -0,45 \end{Bmatrix}$	+1,08	$\begin{Bmatrix} +3,21 \\ -1,75 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} +2,90 \\ -1,15 \end{Bmatrix}$	+3,20
Остаток	$\begin{Bmatrix} -6,07 \\ +2,24 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -5,08 \\ +3,37 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} +10,20 \\ -2,08 \end{Bmatrix}$	+3,55	$\begin{Bmatrix} +3,22 \\ -4,60 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} +9,31 \\ -1,73 \end{Bmatrix}$

Примечание: Знак плюс соответствует эндотермическому эффекту, знак минус – экзотермическому; соотношение масс объект:растворитель = 1:10.

Как следует из рис. 5.1.6, кривые процессов растворения НДС в CHCl_3 и CCl_4 имеют достаточно сложный профиль и являются результатом компенсационных явлений. Такой профиль может быть объяснен как разными скоростями растворения отдельных компонентов НДС, так и преобразованием надмолекулярных структур (ассоциатов) в растворе после полного растворения. Причем перемена знака тепловых

эффектов (экзо- и эндо-) указывает на глубинный характер этих процессов. Хорошо проявляются эффекты, которые могут быть отнесены к образованию радикалов (эндотермический) и их рекомбинации (экзотермический).

Кривые перемешивания деасфальтизата бензинового в хлороформе (1:10) и последующего разбавления этого раствора, а также результаты измерений ΔH свидетельствуют о преобладании эндотермических процессов над экзотермическими. Увеличение кратности разбавления приводит к полному преобладанию эндотермических процессов, что соответствует увеличению концентрации ПМЦ (образование радикалов) по данным ЭПР-спектроскопии. Значения энтальпий перемешивания деасфальтизата в CHCl_3 и CCl_4 различаются (табл. 5.1.3) так же, как и кривые тепловых эффектов. При перемешивании деасфальтизата в CCl_4 отсутствует область экзотермических эффектов.

Кривые тепловых эффектов растворения фракции I в CHCl_3 и CCl_4 по своим профилям подобны. При концентрации 1:10 наблюдаются как эндо-, так и экзотермические процессы. Но значения энтальпий растворения фракции I в CCl_4 выше, чем в CHCl_3 . С увеличением в системе доли растворителя эндотермические процессы становятся преобладающими.

Для остатка фракционирования характерно высокое содержание ПМЦ. При растворении его в хлороформе 1:10 отмечается сильный экзотермический эффект, что, по-видимому, связано с рекомбинацией радикалов. С увеличением кратности разбавления преобразуются надмолекулярные структуры (ассоциаты) ВПП и соответственно изменяются профили тепловых процессов растворения остатка в хлороформе – преобладающими становятся эндотермические процессы. Иная картина при растворении остатка фракционирования в CCl_4 : на кривых растворения отсутствуют экзотермические эффекты, а значения энтальпий растворения осадка в CCl_4 ниже, чем в CHCl_3 , при одинаковой концентрации 1:10.

Как показывают кривые тепловых процессов перемешивания, повышение температуры действует подобно разбавлению: тепловые профили с ростом температур упрощаются, а тепловые эффекты перемещаются в область эндотермических.

Результаты микрокалориметрических определений энтальпий перемешивания НДС с растворителями (табл. 5.1.3 и 5.1.4) свидетельствуют о низкой энергетике (1–15 кДж/моль) происходящих процессов.

Сопоставление значений энтальпий перемешивания (ΔH) образцов НДС обнаружило, что самые высокие ΔH характерны для остатка фракционирования. Энтальпии перемешивания фракции I и деасфальтизата бензинового при температуре 298 К примерно одинаковы. С ростом температур процессы растворения и ассоциатообразования молекул фракции I происходят при самых низких значениях ΔH , а энтальпии деасфальтизата бензинового занимают промежуточное положение.

5.2. Вещества с переменным парамагнетизмом – нефтяные моно-, би- и полирадикалы. Нефтяные стабилизаторы.

Аспекты природы смол

Исследования ВПП методами ЯМР-, ЭПР-, ИК-спектроскопии, микрокалориметрии проводили в одних и тех же растворителях (CCl_4 и CHCl_3) и температурных режимах в растворах одинаковых концентраций, т.е. в одних и тех же условиях. Статистическая обработка экспериментальных данных показала, что максимальные доверительные интервалы измеряемых величин соответствуют концентрированным растворам НДС, что обусловлено низкими энергиями синглет-триплетных переходов и высокой вероятностью ассоциатообразования. С увеличением кратности разбавления доверительный интервал измеренных физико-химических характеристик сужался. Повторяемость полученных результатов, однако, нигде не превышала 10% отн.

Результаты ЭПР-спектроскопии продемонстрировали существенное влияние растворителя на протекание гомолитических процессов в НДС. Анализ ЭПР-спектров показал, что при введении в систему растворителя (либо при изменении температурного режима) претерпевают изменения не только концентрация парамагнитных центров, но и их природа. Растворитель (в меньшей степени температура) вызывает преобразование надмолекулярных структур в НДС, вследствие чего реализуются термодинамически выгодные конформации. В ЭПР-спектрах растворов ВПП уменьшается интенсивность сигналов парамагнитного ванадия (вплоть до полного исчезновения при сильном разбавлении) и растет концентрация радикалов углерода. Причина исчезновения сигналов ванадия обусловлена его многократным уширением. Одновременно увеличивается содержание свободных радикалов углерода, не связанных в крупных ассоциатах. Влияние растворителей на ЭПР-спектры более сильное, чем температур. Однако следует отметить, что режим нагревания ограничивался температурами кипения растворителей. Тем не менее при нагревании линии ЭПР-спектров ВПП медленно, но изменяются, как и при воздействии растворителей. Такие изменения в ЭПР-спектрах под влиянием растворителей и температур показательны для би- и полирадикалов.

По данным элементного анализа, сумма гетероатомов в деасфальтизате составила 4,95; во фракции I – 3,93; а в остатке – 5,91 мас.% Особо сильно образцы различаются содержанием азота и кислорода. Атомное отношение Н:С при этом для деасфальтизата равно 1,35; для фракции I и остатка фракционирования – 1,53 и 1,19 соответственно.

Как показали зависимости относительного изменения оптического поглощения от кратности разбавления, воздействие растворителя на нефтеподобную систему усиливает колебания атомов в функциональных группах вплоть до разрыва отдельных связей и перехода части молекул в триплетное состояние. Сопоставление результатов ЭПР- и ИК-спектроскопии ВПП в идентичных условиях разбавления наглядно свидетельствует о протекании гомолитических процессов под воздей-

ствием растворителей, причем природа растворителей играет в них немаловажную роль. Данные ЭПР-спектроскопии, схожесть элементного состава и подобие ИК-спектров ВПП, значительно различающихся содержанием АПР, ААР и ПМЦ, заставляют прийти к выводу о том, что специфические особенности поведения ассоциативных комбинаций ВПП (макромолекул, ССЕ и т.п.) обусловлены бирадикальным состоянием отдельных структурных фрагментов ВПП. Судя по ИК-спектрам, это могут быть N-, S- и O-содержащие фрагменты молекул ВПП.

Известно [22–27], что переменные парамагнитные свойства в исходном состоянии и в растворах характерны для молекул бирадикалов. Вполне вероятно, в этих бирадикалах могут присутствовать структурные группы, ответственные за изменение интенсивностей полос поглощения, обнаруженное нами методом ИК-спектроскопии (см. предыдущий разд.). Специфическое поведение их обусловлено тем, что синглет-триплетные переходы запрещены, поэтому бирадикалы могут существовать в любом из этих состояний сколь угодно долго, т.е. являются потенциальным источником парамагнетиков и гомолитической нестабильности.

Итак, исследование веществ, выделенных из нефтяных систем методом принудительно смещенного энергетического уровня стабильности, обнаружило проявление у них переменных парамагнитных свойств, аналогичных свойствам синтетических бирадикалов.

Необходимо отметить, что хорошо известны азотокисные, гидразильные, феноксильные, углеводородные и смешанные би- и полирадикалы, в состав которых входят структурные фрагменты, получившие подтверждение в наших исследованиях, а именно: $=N-O^*$; $-C=O^*$; $-N^*-$; $=C=N-O^*$; $=N-O^*$; HN^*-O^* ; $R-S^*$; $R^*-S^*=O$ и т.д.

Стабильные бирадикалы с подобными фрагментами могут быть отнесены к группе “бирадикалов с гетероатомами” [24], у которых неспаренный электрон локализован на атомах кислорода и азота независимо от деталей химической структуры молекул. В нашем случае возможно также присутствие и другой группы стабильных бирадикалов – “металлкетиллов”. В качестве примера бирадикала смешанного типа приведем гидразильный бирадикал [24] (1 на рис. 5.2.1).

Бирадикалы могут пребывать как в синглетном, так и триплетном состояниях, что обусловлено явлением “внутренней” рекомбинации [24]. Кроме того, бирадикалы в растворе всегда находятся в равновесном состоянии с исходной диамагнитной формой, а также могут образовывать димеры и ассоциаты. Например, бирадикал 2 (рис. 5.2.1) может димеризоваться с образованием структуры 3, в которой осуществляются обменные взаимодействия неспаренных электронов двух азотокисных монорадикальных фрагментов. При этом синглет-триплетный переход возможен вследствие небольшой разницы (3 ккал/моль) между триплетным и основным синглетным состоянием. Так, для углеводорода Чичибабина синглет-триплетное расщепление составляет $5,5 \pm 1$ ккал/моль [24]. Чем более развита система сопряженных π -электронных

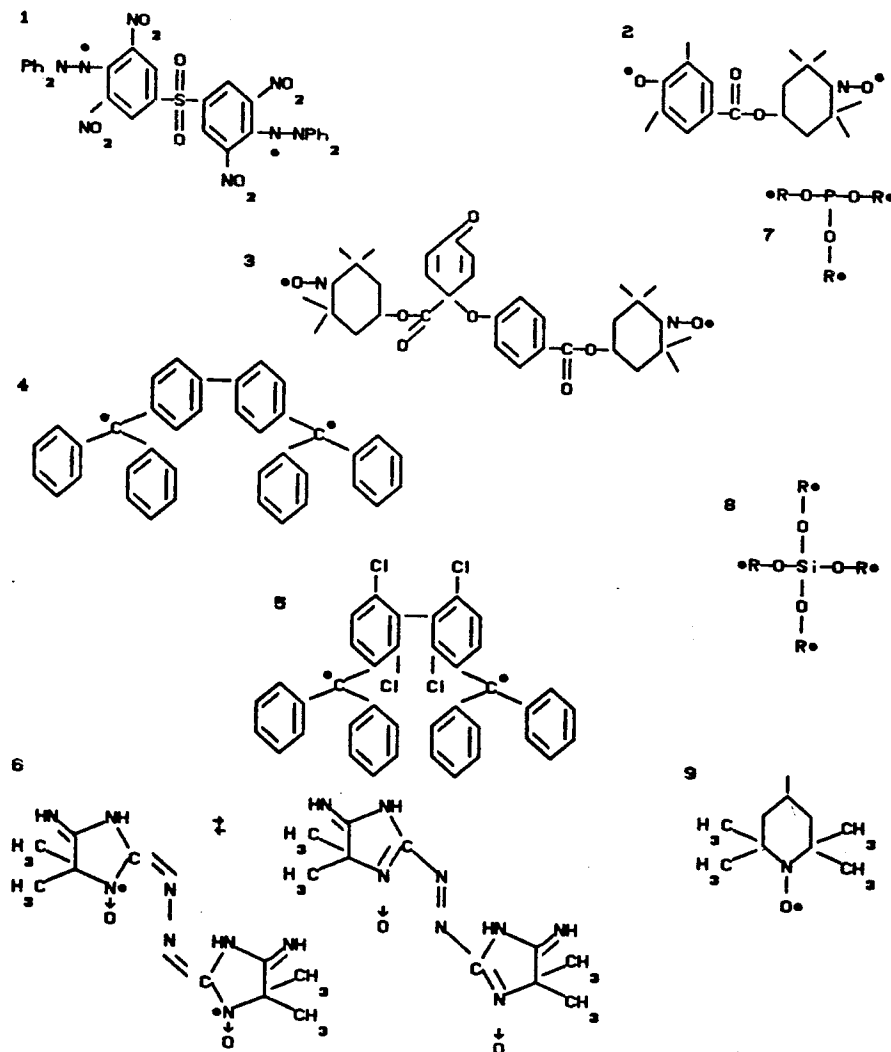


Рис. 5.2.1. Бирадикалы. 9 – радикал R^* в структурах 7 и 8.

связей молекулы, тем легче осуществляется ее синглет-триплетные переходы. В случае многоядерных конденсированных ароматических систем разницы энергий синглетного и триплетного состояний близка к нулю [28].

Простейшее вещество, основное состояние которого бирадикально, – кислород, его молекула обладает двумя неспаренными электронами с параллельными спинами: O^*-O^* . Примерами органических бирадикалов, существующих в равновесии со своими ассоциатами в растворах,

служит углеводород Шленка и хлорированный углеводород Чичибабина (4 и 5 на рис. 5.2.1 соответственно)

Устойчивым на воздухе бирадикалом является темно-синее гетероциклическое соединение – порфириндин (6 на рис. 5.2.1.), находящийся в триплет-синглетном равновесии со своей диамагнитной формой.

Из индивидуальных соединений, обладающих более чем двумя неспаренными электронами (полирадикалы), известны три- и тетракисиминоксилы – устойчивые на воздухе кристаллические соединения со структурами 7, 8 (рис. 5.2.1). Несмотря на отсутствие систем сопряженных π -связей, в этих полирадикалах обнаружено обменное спиновое взаимодействие, проявляющееся в мультиплетности спектров парамагнитного поглощения.

Специфическое поведение би- и полирадикалов определяется наличием у них двух и более неспаренных электронов в одной молекулярной системе. Для такой системы характерны сверхтонкое и спин-орбитальное взаимодействия неспаренных электронов.

Обменные взаимодействия в бирадикалах происходят по разным механизмам [22–28]:

- по системе химических связей, соединяющей монорадикальные фрагменты;
- по химическим связям спин-поляризованных молекул растворителя, внедренных между монорадикальными фрагментами. Данный маршрут особенно существен, если основная часть бирадикала между монорадикальными фрагментами не обладает спиновой поляризацией или последняя невелика. Аналогом такого маршрута является распространение зарядовой плотности через среду с высокой диэлектрической проницаемостью (см. гл. 2);
- непосредственно прямым перекрыванием орбиталей неспаренных электронов бирадикалов вследствие внутримолекулярных движений.

Энергия обменных взаимодействий в бирадикалах невелика, она меньше тепловой kT или сравнима с ней. Действительно, микрокалориметрическое определение энтальпий растворения показало, что межмолекулярные взаимодействия молекул растворителя (CHCl_3 , CCl_4) с ассоциатами НДС в условиях разбавления и нагревания происходят при низких значениях ΔH (1–15 кДж/моль). И если растворение в бензоле можно отнести к “быстропротекающим процессам”, то растворение в CCl_4 и CHCl_3 нельзя отнести даже к типу “двух одновременно протекающих процессов”, один из которых быстрый, другой медленный [29].

Сложный профиль кривых тепловых эффектов перемешивания НДС в CHCl_3 и CCl_4 , особенно при малых разбавлениях, свидетельствует о многообразии протекающих процессов. Эта сложность обусловлена теми же причинами, что и сложность профиля кривых тепловых эффектов при растворении. Таким образом, результаты исследований термодинамических характеристик ВПП неопровержимо устанавливают радикальный характер процессов, протекающих в нефтеподобных системах при воздействии каких угодно сред, например растворителей и (или) температур. Следует также отметить, что вид кривых растворе-

ния существенно зависит от концентрации ПМЦ в растворах ВПП, от количества спин-поляризованных молекул с большими индексами свободной валентности F_i и от свойств применяемых растворителей.

Во второй главе детально показано, что у соединений со спиновой поляризацией наблюдаются сольватационные эффекты вокруг радикалов, а соединения без спиновой поляризации отторгаются от радикалов. Известно [17–21], что в ароматических растворителях сольватация радикалов происходит значительно эффективнее, чем в алифатических. Поскольку взаимодействия молекул бензола и н-гептана с ассоциатами НДС обладают указанной закономерностью, притяжение молекул бензола и НДС (о чем свидетельствуют баллистические кривые процессов перемешивания и значения энтальпий [21]) объясняется тем, что молекулы бензола спин-поляризованы. С одной стороны, для них характерно наличие равноценных двойных связей, а с другой – одинаковый индекс свободной валентности на всех атомах углерода ($F_i = 0,399$). Это может соответствовать только спиновой поляризации, перпендикулярной плоскости молекулы. Вообще же у ароматических углеводородов наиболее реакционноспособен α -атом углерода, которому отвечает максимальный индекс свободной валентности (см., например, [30]). Экспериментально полученные значения энтальпий перемешивания НДС с различными растворителями достаточно низки (1–45 кДж/моль) и свидетельствуют об отсутствии зарядовых взаимодействий в нефтеподобных системах.

Поведение молекул бензола хорошо изучено, в частности их способность к ассоциатообразованию [29] оценивается энергией образования каждой связи около $5,5 \pm 1,5$ кДж/моль. Исследование рентгеновского малоуглового рассеяния в бензоле показало, что при комнатной температуре бензол представляет собой смесь, состоящую главным образом из моно-, ди- и тримеров. Природа образования подобных самоассоциатов интерпретирована рядом исследователей с привлечением понятий водородных связей, донорно-акцепторных и т.д.. Так, иногда молекулы бензола ошибочно рассматриваются как образующие друг с другом две водородные связи $\text{C}-\text{H} \cdots \text{C}_\pi$, где C_π есть π -орбиталь второй молекулы C_6H_6 [29]. В плане современных теоретических представлений злоупотребление понятием “водородная связь” (см. гл. 2) – не лучшее решение проблем взаимодействий в условиях малых энергий.

Взаимодействия хлорсодержащих молекул типа CCl_4 и CHCl_3 с азотокисными радикалами достаточно хорошо освещены в литературе [22–27]. Предполагается, что при теоретической возможности молекулы CHCl_3 образовывать комплексы двух типов: π - σ (по связи $\text{C}-\text{H}$) и π - π (по связи $\text{C}-\text{Cl}$), в радикальных реакциях реализуется, как правило, второй тип (π - π), тогда как роль водородной связи состоит лишь в том, что она, объединяя электронные системы радикала и лиганда, необходима для перекрывания π -орбиталей радикала и лиганда, а также переноса π -электронной спиновой плотности на лиганд. Кроме того, обнаружены парамагнитные сдвиги в спектрах ЯМР хлорсодержащих молекул, не имеющих α -атомов водорода, в присутствии азотокисных радикалов. Так, для, казалось бы, симметрично организованной молекулы

CCl_4 он составил 1,3 Э (^{13}C). Анализ концентрационных зависимостей парамагнитных сдвигов показал [22, 27], что азотокисные радикалы образуют с молекулами CCl_4 комплексы. Было сделано заключение, что определенную роль в этом механизме играют неподеленные пары атомов хлора. Изучение взаимодействий нитрокислых радикалов с CCl_4 подтвердило, что они образуют π - π комплексы, в которых лиганд присоединяется к π -орбитали радикала неподеленной парой гетероатома.

Исследуя способность молекул CCl_4 к ассоциатообразованию, установили [29], что они образуют друг с другом связи $\text{Cl}\dots\text{Cl}$, энергия которых равна $4\pm 1,5$ кДж/моль. Предполагается, что одна молекула CCl_4 может принимать участие в 12 таких связях, поскольку у каждого из четырех атомов хлора имеется три неподеленные пары электронов, которые, по-видимому, в равной степени способны вступать во взаимодействие с другой молекулой CCl_4 .

Кинетические параметры веществ с переменным парамагнетизмом и их термоокислительная способность определялись по подробно описанным методикам [4–6, 31–36] (см. табл. 5.2.1 и 5.2.2). Изменение кинетических параметров в нефтеподобных системах под воздействием внешних факторов наглядно подтверждает, что в результате смещения kT системы в ней происходят гомолитические процессы, а изменения концентраций ААР и АПР при нагревании есть следствие этих процессов.

Таблица 5.2.1

Результаты исследований ВПП методом ДТА			
Объект	Среда – аргон		Среда – воздух
	Характеристические температуры, К	Степень разложения, мас. %	Прирост температуры начала разложения, °С*
Деасфальтизат	673	10,2	9
	763	69,0	
	953	78,2	
Фракции: I	673	14,0	11
	758	75,0	
	929	83,0	
II	673	6,3	8
	728	50,0	
	793	79,0	
III	673	6,8	6
	728	47,7	
	793	76,1	
IV	673	15,5	7
	773	74,0	
	853	81,0	
V	673	4,0	6
	723	47,5	
	773	73,2	
Остаток	673	4,9	6
	788	51,2	
	1023	67,9	

*Испытания проводились на смеси ПП + 1 мас. % ВПП.

Таблица 5.2.2

Концентрационные изменения АПР и ААР в НДС в зависимости от температуры, отн. ед.

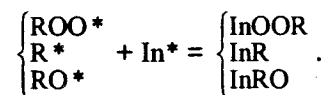
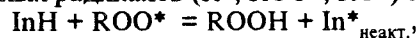
Объект	АПР			ААР		
	Температура, К					
	313	333	353	313	333	353
Деасфальтизат	0,48	0,48	0,23	13,14	15,0	56,0
Фракция I	0,35	0,10	0,09	41,3	180,0	182,0
Остаток	0,87	0,78	0,55	Отсутствуют		71,9

Наиболее легко откликается на повышение температуры фракция I – для нее характерно сильное увеличение концентрации ААР, при этом содержание АПР снижается. Наименее выражены подобные изменения для остатка фракционирования, который представляет собой хорошо “отмытый” концентрат парамагнитных молекул. Тот факт, что самая легкая фракция обладает лучшими ингибирующими способностями (данное явление ранее не находило объяснения [36]), а также лучшей антиокислительной активностью, свидетельствует о присутствии во фракции I наиболее подвижных молекул ВПП. Для их перехода в триплетное состояние нужно незначительное смещение kT системы. Для ассоциатов, входящих в осадок, ввиду условий их образования и большой молекулярной массы (размеров квазимакромолекул) необходимо большее смещение kT системы, в рассмотренном случае – более высокие температуры.

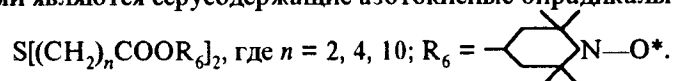
Таким образом, существует возможность целенаправленного выделения ВПП с необходимым содержанием АПР и ААР из тяжелого нефтяного сырья для применения их в качестве ингибиторов (антиоксидантов) или термостабилизаторов. Уместно отметить, что в процессе переработки и эксплуатации для защиты полимеров необходимы как ААР, так и АПР. При нагревании в инертной среде или вакууме в большей степени нужны ААР, которые препятствуют разложению полимеров под воздействием температур, а при использовании полимеров в мягких температурных условиях на воздухе – АПР. В целом “полезные качества” стабилизатора на основе НДС должны определяться оптимальным соотношением ААР и АПР, но для его установления надо выявить их источник, т.е. природу.

Теоретически показано [22–27], что присутствие неспаренного электрона в молекуле оказывает ослабляющий эффект на окружающие связи. Именно этим обусловлена та легкость, с которой протекают реакции разложения, перегруппировки и диспропорционирования молекул, связанные через гомолитический процесс с радикалами и бирадикалами. Известно также [24], что двум расположенным рядом стабильным парамагнитным N–O–фрагментам легче прореагировать с алкильным радикалом, чем одному азотокисному монардикалу. Подобный эффект авторы объясняют неадиабатичностью протекания реакции рекомбинации двух радикалов в присутствии неспаренного электрона, так как энергии возмущающего влияния спинового момента третьего неспаренного электрона достаточно, чтобы вызвать переход радикальной пары из триплетного состояния в синглетное. Механизм действия подавляющего большинства антиоксидантов состоит в

протекании двух типов реакций – образовании неактивных радикалов In^* , не способных продолжать цепную реакцию, и рекомбинации активных радикалов (R^* , ROO^* , RO^*) с неактивными:



Антиоксидантное поведение бирадикалов изучено достаточно хорошо. Показано, что ароматические азотокисные радикалы активно реагируют с алкильными и перекисными радикалами [10–15]. К тому же известны перспективные термостабилизаторы полипропилена, которыми являются серусодержащие азотокисные бирадикалы типа



При введении в полимерное волокно (концентрация 0,25–0,5 мас.%) они характеризуются индукционным периодом окисления, примерно в два раза большим, чем один из лучших промышленных антиоксидантов фенольного типа (топанол СА).

Ингибирующая способность смолисто-асфальтеновых веществ известна давно [4–6, 24, 31–39]. В [36] представлены основные достижения по комплексному исследованию природных ингибиторов, особенно создание методов количественного определения кинетических параметров в нефтеподобных объектах. Однако понимание природы ингибирующей способности таких сложных систем, какими являются нефтяные, не выходило за рамки механизмов модельных реакций и общих терминов “природные ингибиторы”, “синергизм” [32, 38–39]. Вместе с тем в начале 60-х годов были опубликованы работы А.А. Берлина и С.И. Басса [40, 41] по стабилизации полимеров, где указывалось на существование тесной связи между ингибирующей активностью полимерных соединений с системой сопряжения и легкостью их синглет-триплетных переходов, а также содержанием в них парамагнитных частиц – центров локальной активации ингибирования. В частности, была установлена возможность резкого увеличения ингибирующей активности антрацена и полифенилацетилена путем их термической обработки при 673–723 К в высоком вакууме (10^{-5} – $5 \cdot 10^{-6}$ мм Нг), приводящей к образованию продуктов с содержанием парамагнитных центров до 10^{19} – 10^{20} сп/г. Ингибирующая активность этих продуктов при термическом окислении церезина (433–473 К) характеризовалась экстремальной зависимостью от содержания в них парамагнитных центров, максимум которой в условиях эксперимента соответствовал содержанию $5 \cdot 10^{17}$ – $5 \cdot 10^{18}$ сп/г ингибитора.

Одновременно исследование окислительных процессов в π -сопряженных системах [42, 43] показало, что их следует рассматривать как результат реакции с триплетной молекулой кислорода.

Кроме того, явления, связанные с переходами диамагнитных молекул в триплетное состояние, стали предметом интереса ученых не только при исследовании процессов полимеризации, но и старения масел и

дизельных топлив [44, 45], причем обнаружили зависимости между образованием в масле парамагнитных центров и сроком его службы в двигателе, между количеством стабильных свободных радикалов, устойчивостью масла к окислению воздухом и склонностью к лакообразованию. Авторы сделали вывод, что увеличение содержания в масле свободных радикалов – одна из причин его автостабилизации, проявляющейся в улучшении антиокислительных и моющих свойств. В то же время методами ИК- и ЭПР-спектроскопии показано [46], что не перекисные соединения, а добавки диспергированного осадка старых масел (т.е. концентрата парамагнитных соединений) в свежие – причина старения последних. Следовательно, проблемы оптимального соотношения ААР и АПР в нефтяных стабилизаторах полимеров и оптимального содержания парамагнитных молекул в дизельных топливах (маслах) едины в своей основе и представляют частный случай решения одной задачи – поиска условий образования, существования и гибели коллоидных частиц в НДС.

Обобщив теоретический и экспериментальный материал, изложенный выше, можно заключить, что в сложных нефтеподобных системах гомолитические процессы являются “спусковым крючком” ассоциато- и осадкообразования, экзо- и эндоэффектов растворов, в том числе и ступеней ингибирования (иницирования, управления маршрутом и т.д.). Они основаны на межмолекулярных взаимодействиях пара- и диамагнитных молекул, на закономерностях их взаимного перехода. При этом скорость и направление процессов взаимодействия (образование радикалов \leftrightarrow рекомбинация) обусловлены внешними факторами, т.е. изменением kT системы. Радикальные процессы в НДС могут происходить по следующим механизмам:

- а. “ловушка” для радикала – образование нейтральной молекулы и менее активного радикала (ингибирование) либо, наоборот, нейтральной молекулы и нового более активного радикала, который инициирует радикальный процесс (промотирование, инициирование);
- б. “ловушка” высокоэнергичной частицы – изменение внешних условий (смещение kT системы) вызывает синглет-триплетные переходы с большим временем жизни; иногда этот переход приводит к разрыву связей с образованием радикальной пары;
- в. ассоциатообразование, или ассоциатодиспропорционирование, в рамках термодинамической стабилизации. Здесь возможны три варианта:
 - 1) радикал “надевает шубу” спин-поляризованных молекул и продолжает в виде ассоциативной комбинации молекул вращаться в дисперсионной среде;
 - 2) радикалов очень много, и они в виде рекомбинировавших и не-рекомбинировавших радикальных пар отторгаются средой молекул, не имеющих спиновой поляризации. В результате дисперсионная среда отторгает дисперсную фазу;
 - 3) kT системы соответствует энергии синглет-триплетного перехода (или гомолитического разрыва), наступает равновесное состоя-

ние. Относительное количество радикалов и возбужденных состояний невелико, но молекул, готовых к диссоциации, много больше. Система находится в диссоциативном равновесии.

Экспериментальные данные, а также теоретические аспекты гл. 2 позволяют оценить поведение ВПП в различных условиях (при выделении, растворении, нагревании) – это фракция, которая по свойствам соответствует пункту “в 3.”, если ее поведение рассматривается в нефтяной дисперсной системе, но в узком интервале энергий. Совокупность всех отобранных с образца ВПП есть фракция смол.

Список литературы

1. Сагаченко Т.А., Герасимова Н.Н., Е.Ю.Коваленко. Особенности состава остаточных нефтей // Комплексное освоение природных битумов и высоковязких нефтей: Тр. Всесоюз. конф., 1991. Ин-т орг. и физ. химии им. Арбузова РАН. – Казань, 1992. – С. 289-297.
2. Резвухин А.И., Огородников В.Д., Полещук О.Х. и др. Концентрационная и температурная зависимость спектров ПМР слоисто-асфальтеновых компонентов нефти // Докл. АН СССР. – 1983. – Т. 268, № 5. – С. 1135-1139.
3. Мартынова В.А. Выделение и исследование фракций с переменными парамагнитными свойствами: Дис ... канд. хим. наук. – Томск, 1992. – 171 с.
4. Сидоренко А.А. Исследование ингибирующей способности нефтей и их компонентов: Дис ... канд. хим. наук. – Томск, 1979. – 120 с.
5. Карпицкий В.И., Сидоренко А.А. Нефтяные оксиданты и их распределение по фракциям // Химический состав высших погоней нефтей и нефтяных остатков. – М.: ЦНИИТ-Энефтехим, 1986. – С. 52-56.
6. Карпицкий В.И., Королева И.В., Сидоренко А.А. Анализ ингибиторов в нефтяных системах. 1. Акцепторы пероксирадикалов // Разделение и анализ нефтяных систем. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1989. – С. 80-83.
7. Соленико О.В., Унгер Ф.Г. Применение ИК-спектроскопии для изучения гомолитических явлений в нефтяных дисперсных системах // Там же. – С. 91-102.
8. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
9. Бранд Дж., Эгlington Г. Применение спектроскопии в органической химии. – М.: Мир, 1967. – 270 с.
10. Сильверштейн Р., Баслер Г., Моррил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1977. – С. 125-127.
11. Соленико О.В. Применение ИК-спектроскопии в исследовании нефтей и нефтепродуктов // Инструментальные методы исследования нефти. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1987. – С. 18-41.
12. Шишкина М.В., Таимова Б.А., Сергиенко С.Г. Особенности строения нефтяных смол и асфальтенов по данным ИК-спектроскопии // Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук. – 1985. – № 4. – С. 94-98.
13. Гальперин И.М., Сергиенко С.Р., Парфенова Н.М. Гидрирование асфальтенов в растворителе – доноре водорода // Там же. – 1986. – № 5. – С. 58-61.
14. Надиров Н.К., Лебедев А.К., Мусаев Г.А. и др. Нефтяные и кировые асфальтены. 8. Сопоставительный анализ мальтеновых и асфальтеновых компонентов типичных нефтей и битумов Западного Казахстана // Изв. АН КазССР. Сер. хим. – 1985. – № 5. – С. 63-69.
15. Еликеев В.С., Нуманов И.У. Структура асфальтенов и смол юго-западного Таджикистана // Докл. АН ТаджССР. – 1986. – Т. 29, № 2. – С. 106-108.
16. Мартынова В.А., Андреева Л.Н., Соленико О.В. и др. Гомолитические процессы в нефтяных дисперсных системах. 2. Выделение веществ с переменным парамагнетизмом и изучение их свойств // Сиб. хим. журн. – 1992. – № 1. – С. 46-50.

17. Мартынова В.А., Машков М.Ю., Машкова Е.Н. и др. Исследование энергетики гомолитических процессов в нефтяных системах // Там же. – С. 185-186.
18. Сазонова Е.Н., Машков М.Ю., Великов А.А. и др. Термохимическое исследование поведения нефтяных смол // ХТГМ. – 1988. – № 8. – С. 33-34.
19. Машков М.Ю., Великов А.А., Жиренкова Л.А. и др. Калориметрическое исследование конденсата Герасимовского месторождения. – М., 1989. – 13 с. – Деп. в ВИНТИ, № 2822.
20. Машков Ю.М., Машкова Е.Н., Юдина Н.В. и др. Микрокалориметрическое исследование природы ассоциации тяжелых компонентов нефти // Тез. докл. Междунар. конф. (Томск, 1-4 окт. 1991 г.). – Томск, 1991. – С. 287-288.
21. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. – М.: Изд-во иностр. лит. 1963. – С. 91-100.
22. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. – М.: Химия, 1973. – 408 с.
23. Нонхилел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. – М.: Мир, 1977. – 606 с.
24. Пармон В.Н., Кокорин А.И. Жидомиров Г.М. Стабильные бирадикалы. – М.: Наука, 1980. – 239 с.
25. Розанцев Э.Г. Стабильные иминоксильные радикалы. – М.: Химия, 1970. – 198 с.
26. Жидомиров Г.М. Счастлив П.В., Чувилькин Н.Д. Квантово-химические расчеты магнитно-резонансных параметров. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1978. – 363 с.
27. Бучаченко А.Л. Комплексы радикалов и молекулярного кислорода с органическими молекулами. – М.: Наука, 1984. – 157 с.
28. Краткая химическая энциклопедия. Свободные радикалы. – М.: Сов. энцикл., 1965. – Т. 4. – С. 443-446.
29. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. – М.: Высш. шк., 1980. – 351 с.
30. Хеддинг П. Прикладная квантовая химия. – М.: Мир, 1977. – 595 с.
31. Сидоренко А.А., Писарева С.И. Ингибирующая способность нефтяных фенолов и их синтетических аналогов // Изучение состава и свойств компонентов нефтей. – Томск: ИХН СО АН СССР, 1983. – С. 125-130.
32. Сидоренко А.А., Писарева С.И. Ингибиторы окисления в дистиллятах и остатках нефтей Нижневартовского свода // Изучение состава и свойств нефтей Нижневартовского свода. – Томск: ИХН СО АН СССР, 1984. – С. 167-176.
33. Сидоренко А.А. Использование кинетических методов для количественного анализа ингибиторов в нефтях и их компонентах // Инструментальные методы исследования нефти. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1987. – С. 121-128.
34. Баженов Н.Н., Беляевский В.Н., Низова С.А. и др. О роли свободных радикалов в реакции гетерогенно-каталитического эпексидирования циклогексана гидропероксидом кумола // Нефтехимия. – 1984. – Т. 24, № 4. – С. 528-530.
35. Зейналов Э.Б., Цепалов В.Ф., Гладышев Г.П. Кинетический анализ нефтяных антиоксидантов // Там же. – С. 548-553.
36. Сидоренко А.А. Нефтяные ингибиторы радикальных процессов // Проблемы и достижения в исследовании нефти. – Томск: ИХН СО РАН, 1990. – С. 259-281.
37. Рустамов М.И., Мардухаев В.Р., Мамедов А.П. Полициклические ароматические радикалы в высококипящих углеводородах нефти и их термическая стабильность // Нефтехимия. – 1991. – Т. 31, № 4. – С. 528-531.
38. Зейналов Э.Б., Самедова Ф.И., Велиева К.У. и др. Исследование ингибирующей активности асфальтенов и смол // Азерб. хим. журн. – 1987. – № 2. – С. 40-44.
39. Билялов Саид Биалал Оглы. Разработка высокотемпературных антиокислительных присадок для реактивных топлив: Автореф. дис ... докт. хим. наук. – Баку, 1991. – 49 с.
40. Берлин А.А., Басс С.И. Матричные эффекты при активации соединений с системой сопряжения в реакциях ингибирования окислительных процессов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1963. – № 9. – С. 1652-1654.
41. Берлин А.А., Басс С.И. Локальная активация соединений с системой сопряжения в реакциях ингибирования окислительных процессов // Докл. АН СССР. – 1963. – Т. 150, № 4. – С. 795-798.
42. Шигорин Д.Н., Щеглова Н.А., Пискунов А.К. Р-связи в возбужденных электронных состояниях молекул с π -электронами // Там же. – С. 862-865.
43. Бреслер С.Е., Казбеков Э.Н. Применение ЭПР в полимерной химии // Усп. химии. – 1967. – Т. 36, № 4. – С. 720-743.

44. Бегар В.А., Кузнецов В.А., Афонин В.В., Фуке И.Г. Некоторые вопросы изучения структурно-динамических характеристик нефтяных масел методом ЭПР-спектроскопии спинового зонда // Нефтехимия. – 1991. – Т. 31, № 4. – С. 536-541.
45. Шимонаев Г.С., Захаров Г.В. Образование стабильных парамагнитных соединений при окислении моторных масел // Там же. – 1967. – Т. 7, № 4. – С. 623-626.
46. Брански В., Кайдач Ч. Использование парамагнитного резонанса для исследования нефти и ее продуктов // Wiadomości chemiczne. – 1981. – Т. 35, № 7. – С. 717-783.

Глава 6

ПРИРОДА КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Теоретическая химия опирается на достижения квантовой механики, которая иерархически является следствием специальной теории относительности. Поэтому можно утверждать, что теоретическая химия неразрывно связана с современными физико-математическими достижениями, а коль скоро это так, то должна быть и обратная связь, если не в смысле прямого использования теоретических достижений, то хотя бы в потребительском или, как минимум, в плане постановки задач.

Современная физика так широко использует достижения (вернее, практические результаты) химической науки, что технику физического эксперимента невозможно представить без чистых элементов, полимеров, изоляторов и др., следовательно, потребительская обратная связь, несомненно, существует. Существует она и в постановочном варианте, ярким примером которого служат две книги профессора Воронежского университета Л.П. Залукаева – “Гомолизация органических соединений” (1968 г.) и “Обменные взаимодействия в органической химии” (1974 г.) [1, 2]. В них более чем на 600 страницах и на более чем 2000 примерах автор доказывает, что проблему химической связи и взаимодействия между молекулами еще и не начали решать. Кроме того, из соображений чисто химико-интуитивных и экспериментальных он утверждает, что помимо зарядовых существуют и эффективно (а не эфемерно!) работают обменные взаимодействия, а наряду с электролитическими (гетеролитическими) диссоциационными процессами и реакциями существуют и эффективно действуют неизвестные механизмы гомолитических реакций и диссоциационных процессов.

Как ни странно, в квантовой химии сейчас преобладает точка зрения, что обменные взаимодействия – это “условно выделяемая часть электростатического взаимодействия электронов” [3]. Данная фраза, многие годы игравшая роль указующего перста не только в нашей стране, но и во всем мире, продолжает оказывать дурную услугу всем химикам.

Обменные взаимодействия – прежде всего следствие принципа Паули, который никак не связан с электростатическими и электродинамическими законами, а значит, частью электростатического взаимодействия электронов обменные взаимодействия являться не могут. Но тогда они имеют самостоятельный характер, не зависящий от зарядов, со всеми вытекающими отсюда последствиями, преимуществами, и,

конечно, заблуждениями. Однако большинство химиков связывает их с электронами как зарядами, практически никогда не получают корреляций и все же продолжают это безуспешно делать.

Таким образом, мы видим постановку задачи в виде: "Физика обменных взаимодействий", и как часть ее: "Теория электронной пары". Естественно, решение этих вопросов выходит далеко за рамки настоящей книги, но поскольку они существуют (т.е. существуют электронные пары и обменные взаимодействия), мы можем данным обстоятельством эффективно воспользоваться для решения нашей задачи – выявления природы коллоидных частиц нефтеподобных систем. Справедливости ради, следует заметить, что в настоящее время квантовая теория имеет другую, не вероятностную ветвь, так называемую автоколебательную квантовую механику, которая так же, как и вероятностная, является следствием специальной теории относительности, но в ней спинные взаимодействия имеют самостоятельный характер и закономерно вытекают из релятивистских аспектов теории [4].

Итак, задача настоящей главы – выявление природы самой нефтяной дисперсной системы, увязывание в ней парамагнитной природы смол и асфальтенов, их деталей по аналогии с широко распространенными и хорошо изученными коллоидами электролитов.

6.1. Формирование нефтяной дисперсной системы и гомолитические процессы

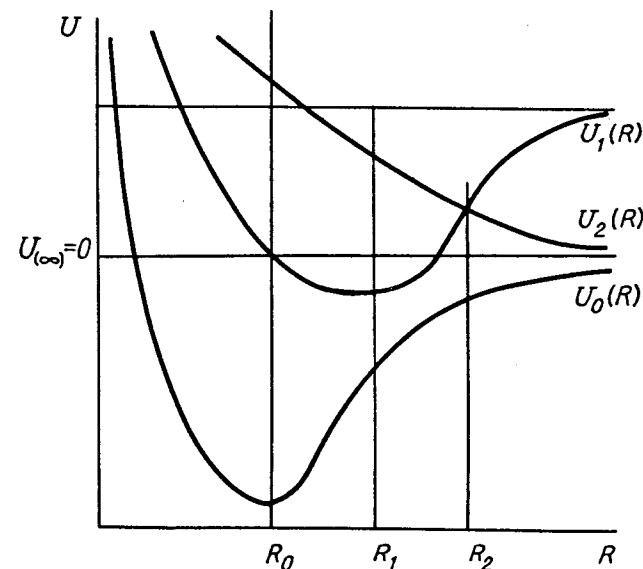
6.1.1. Возбужденные состояния

Триплетные состояния – это состояния бирадикалов. В нефтяных системах возможно присутствие как бирадикалов, так и радикалов, возникших в результате разрыва связей. Хотя основное состояние некоторых соединений – триплетное (например, молекула кислорода), основное состояние соединений, присущих нефтям, обычно синглетное.

На рис. 6.1.1 приведены потенциальные кривые ряда состояний молекулы. Потенциальная энергия низшего энергетического уровня, или основного состояния, изображается кривой U_0 ; возбужденное состояние, соответствующее кривой U_1 , устойчиво, поскольку имеет минимум ниже отметки $U_\infty = 0$. Оно становится неустойчивым, если его потенциальная кривая, асимптотически приближающаяся к U_∞ , приобретает вид U_2 . Оба возбужденных состояния триплетны: U_1 соответствует бирадикалу, а U_2 – молекуле, когда она начинает распадаться на радикальную пару. Это состояние называется преддиссоциацией [5] и является первым этапом гомолиза, когда в системе начинают появляться радикалы и бирадикалы. Энергия связи в возбужденном состоянии уменьшается по сравнению с энергией связи основного, поэтому положение равновесия в возбужденном состоянии отвечает большему междядерному расстоянию.

Возбуждение молекулы соответствует переходу электрона с основного уровня на возбужденный. Молекулярные орбитали молекул с чет-

Рис. 6.1.1. Пример кривых потенциальной энергии основного S_0 и возбужденного S_1 состояний двухатомной молекулы АВ.



ным числом электронов заполнены электронными парами с противоположно направленными спинами, при переходе электрона на верхнюю орбиталь его спин ориентируется в том же направлении, что и у оставшегося на нижней орбитали, именно такое состояние называется триплетным. Если ориентация спина сохраняется, то возбужденное состояние имеет тот же результирующий спин, что и основное, при этом мультиплетность остается прежней и равна $n+1$, где n – число неспаренных электронов. Мультиплетность основного состояния большинства молекул с четным числом электронов равна единице, это синглетные состояния. При сохранении мультиплетности возбужденное состояние также синглетно. При осуществлении запрещенного синглет-триплетного перехода может сохраниться триплетное состояние бирадикала с мультиплетностью 3, или после гомолитического разрыва возникает радикальная пара; каждый радикал в дублетном состоянии имеет мультиплетность 2.

В акте растворения или нагрева гомолитические процессы происходят за счет соударения молекул, поэтому электронные переходы не подчиняются франко-кондоновскому принципу, т.е. не вертикальны. Изменения междядерных расстояний и искажения геометрии молекул, вызванные столкновениями, приводят в действие законы изменения энергии взаимодействия между ядрами в зависимости от расстояний, за чем следуют квантовые скачки электронных переходов и элементарные акты гомолиза.

6.1.2. Гомолитическая диссоциация

В любом стабильном состоянии движение электронного ансамбля молекулы (или системы молекул) должно быть скоррелировано таким образом, чтобы были минимальными затраты энергии

— каждого электрона в паре на одной орбитали для компенсации их зарядового (кулоновского) отталкивания;

- электронов каждой орбитали для компенсации их зарядового (кулоновского) отталкивания;
- электронов для компенсации отталкивания параллельных спинов и притяжения антипараллельных спинов.

Таким образом, максимальная зарядовая корреляция соответствует полной компенсации зарядового взаимодействия электронов, а максимальная обменная (или спиновая) корреляция – полной компенсации спинов электронов по принципу Паули. Конечно же, любые кинетические вмешательства в систему ведут к понижению как зарядовой, так и обменной корреляций электронов, да и сама устойчивость электронного ансамбля зависит от этого.

Разрыв связи более вероятен, когда уровень обменной и кулоновской корреляции электронов понижен, в первом случае образуется пара радикалов, во втором – пара ионов. Возможность разрыва наступает как при повышении кинетической энергии всех молекул дисперсной системы, так и при введении порции растворителя (см. гл. 5). Гомолитический процесс может происходить без разрыва связи с переходом молекулы в триплетное состояние (с образованием бирадикала).

Процесс гомолиза в растворителях и при нагревании наблюдался нередко [6–10]. Процесс обратим, однако с гистерезисом в обратной петле кривой, поскольку синглет-триплетный переход запрещен, и время жизни состояния после такого несравненно больше, чем в результате разрешенных переходов.

6.1.3. Ассоциативные комбинации

Нефтяная дисперсная система представляет собой сложный раствор, в котором каждый компонент одновременно растворитель и растворимое вещество, т.е. сам влияет на среду и подвержен влиянию среды.

В основе технологии нефтяных дисперсных систем лежат управляемые процессы формирования и разрушения сложных структурных единиц (ССЕ) и сложных структур (СС) [11–14]. Однако управление бывает наиболее эффективным, если известна природа объекта управления, о чем в цитируемых работах не упомянуто.

Рассмотрим аспекты механизма образования ассоциативных комбинаций, указанные названия сохраним. Предположим, что имеется система с двумя видами молекул: 1 и

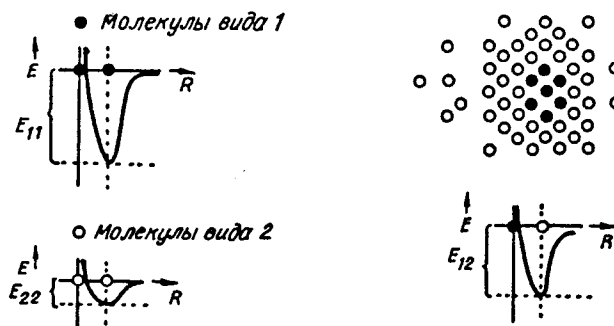


Рис. 6.1.2. Образование ССЕ и СС из молекул двух видов.

2, молекулярные объемы которых равны или близки (рис 6.1.2). Кроме того, потенциал парного взаимодействия молекул вида 1 больше такового молекул вида 2, т.е. $E_{11} > E_{22}$. Энергия взаимодействия между молекулами E_{12} находится в интервале $E_{22} < E_{12} < E_{11}$. В таком случае вокруг самоассоциата молекул вида 1 локализуются молекулы вида 2, т.е. образуются уплотнения в растворе, которые и являются основой ССЕ или СС. Укрупнение происходит до тех пор, пока вероятность встречи не приблизится к нулю.

Если плотности ассоциативных комбинаций больше плотности среды (среда состоит из молекул 2-го вида), то уплотнения выпадают в осадок, если же плотность меньше, то образующиеся ССЕ всплывают. При сравнимых плотностях ассоциативные комбинации распределяются в объеме, состоящем из молекул вида 2, не всплывая и не осаждаясь.

6.1.4. Взаимодействия в рамках модели ССЕ

Рассмотрим теперь среду, в которой присутствуют молекулы трех видов (рис. 6.1.3). Потенциал парного взаимодействия молекул вида 1 больше такового молекул вида 2 и 3, т.е. $E_{11} > E_{22} > E_{33}$. Приняв условно, что $E_{12} > E_{23}$, можно сравнить уровни энергий свободно перемещаемых взаимодействующих молекул и образовавшихся ССЕ с уровнем кинетической энергии системы. При этом потенциалы парного взаимодействия (E_{ij}) молекул можно расположить в ряд:

$$E_{11} > E_{12} > E_{22} > E_{23} > E_{33} > E_{13}. \quad (a)$$

Обозначим через E_k среднюю кинетическую энергию молекул при температуре T . На рис 6.1.4 приведено сравнение уровней энергии взаимодействия молекул, образующих систему (E_{ij}) с распределением кинетической энергии (E_{k1}, E_{k2}, E_{k3}) при различных температурах ($T_1 < T_2 < T_3$).

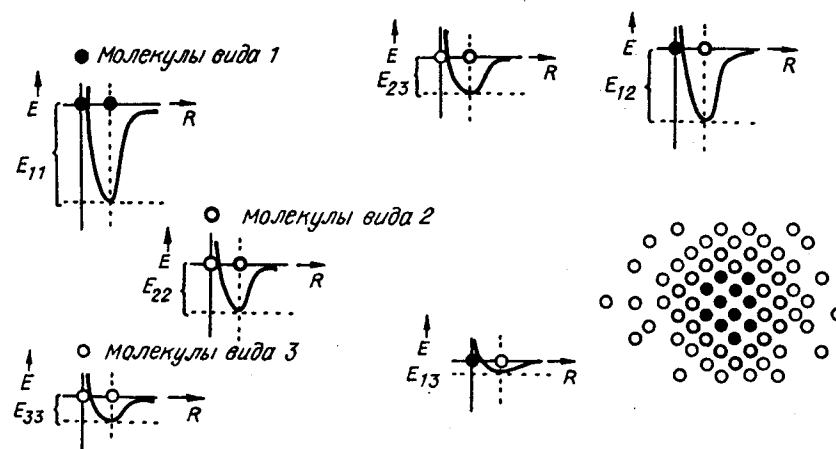


Рис 6.1.3. Образование ССЕ из молекул трех видов.

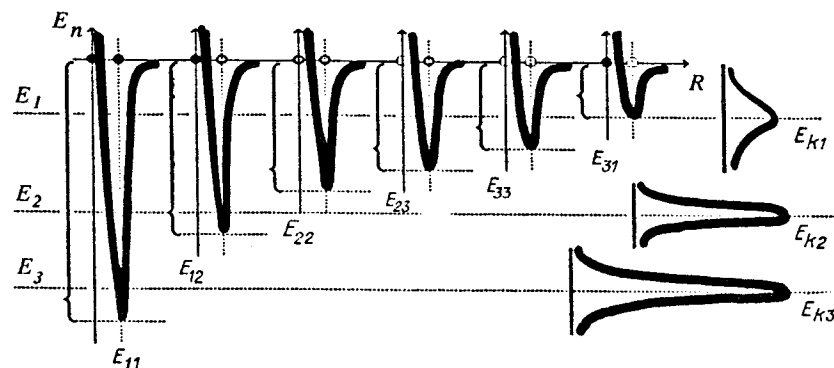


Рис. 6.1.4. Сравнение уровней энергии взаимодействующих молекул.

Если распределение E_k захватывает несколько уровней E_k , то молекулы, обладающие меньшими энергиями, не будут образовывать ССЕ, а распределятся по всему объему системы. При температуре T_1 ССЕ могут ассоциироваться из молекул с энергиями взаимодействия E_{11} , E_{22} и частично E_{33} . Тогда ядром ССЕ служат молекулы вида 1, сольватный слой образуется из молекул вида 2 и частично 3. Оставшиеся молекулы вида 3 составляют дисперсионную среду. При температуре T_2 ССЕ могут собираться из молекул, обладающих энергиями взаимодействия E_{11} и E_{22} . В дисперсионной среде присутствуют молекулы вида 3 и частично 2. Если же система имеет температуру T_3 , то образуются уже не ССЕ, а самоассоциаты из молекул вида 1; молекулы вида 2 и 3 составляют дисперсионную среду.

Таким образом, можно сформулировать условия образования ССЕ в растворе:

- ССЕ состоит из ядра молекул вида 1 и сольватной оболочки из молекул вида 2, если $E_k < E_{11} < E_{22} < E_{33}$;
- ССЕ образуется при наличии различных видов молекул, но не менее трех (для образования ядра, оболочки и дисперсионной среды).

Однако следует отметить, что в частном случае наличия двух видов молекул возможен вариант, когда $E_{11} > E_{12} \gg E_{22}$. Тогда ССЕ образуется из двух видов молекул, а дисперсионная среда будет состоять из молекул вида 2. При этом сольватную оболочку организуют молекулы вида 2.

Если количество видов молекул увеличивается, то их распределение по слоям ССЕ лимитируется рядом их потенциалов парного взаимодействия. Дисперсионную среду образуют те молекулы, у которых потенциал парного взаимодействия ниже E_k системы.

В силу того, что E_k имеет распределение в некотором интервале энергий, не существует четкой границы между ССЕ и средой. Четкость границы увеличивается при увеличении разницы между E_n и E_k .

6.1.5. Взаимодействия в рамках модели СС

Если в системе имеется такое количество ССЕ, при котором вероятность их столкновения существенна, появляется возможность слияния ССЕ вплоть до СС.

ССЕ, находящиеся на большом расстоянии, не взаимодействуют, но при сближении начинают влиять друг на друга молекулы их внешних сольватных слоев. Для рассмотрения механизма взаимодействия этих ассоциативных комбинаций предположим, что система обладает определенным набором молекул. Потенциал парного взаимодействия молекул внешних слоев ССЕ обозначим через $E_{ССЕ_{12}}$. Кроме того, по-

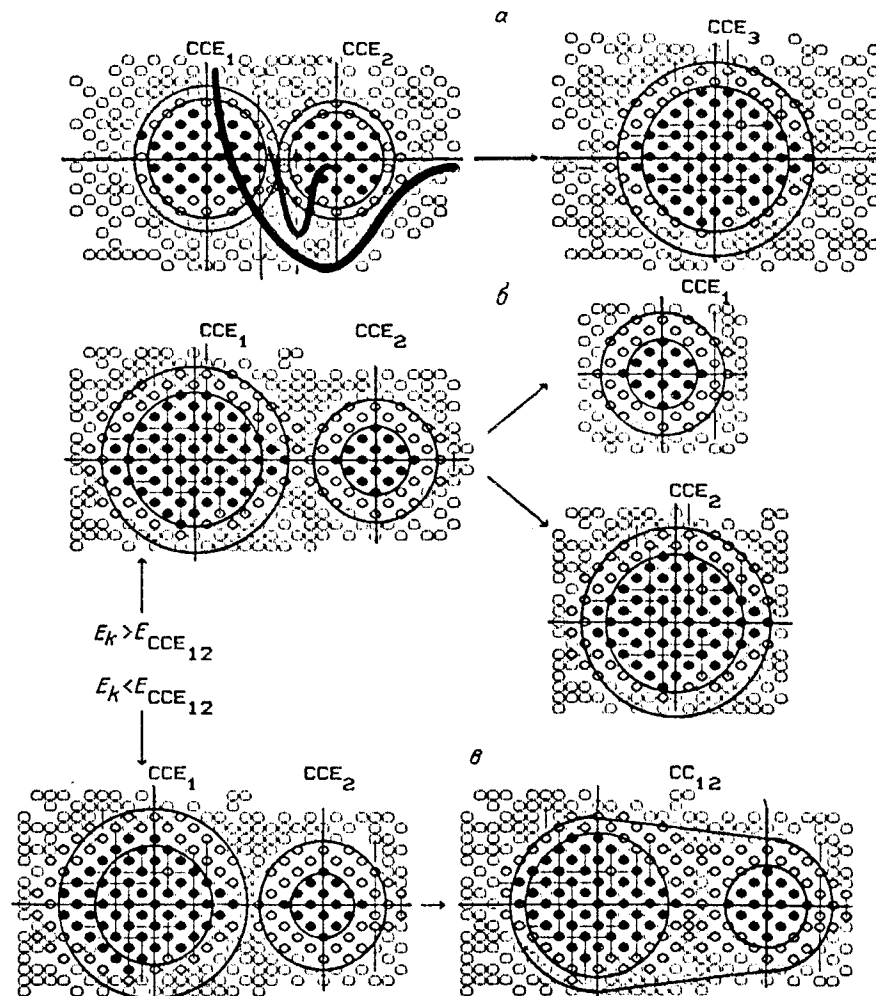


Рис. 6.1.5. Варианты взаимодействия ССЕ.

скольку система имеет конкретный структурно-групповой состав, потенциалы парного взаимодействия сольватного слоя с молекулами дисперсионной среды различны, но для простоты считаются фиксированными во всех рассматриваемых случаях.

По мере сближения двух ССЕ и уменьшения расстояния между ними при определенной кинетической энергии движения молекул всей системы (при фиксированной температуре) возникают различные варианты взаимодействия.

Вариант 1. Размеры сближающихся $ССЕ_1$ и $ССЕ_2$ малы, вследствие чего последние могут подойти друг к другу так близко, что центры их ядер будут находиться на расстоянии, соответствующем минимуму энергии на потенциальной кривой взаимодействия молекул ядер $E_{ССЕ_2}$ (рис. 6.1.5, а). В данном случае происходит слияние ядер, обобществление сольватной оболочки и образование более крупной ССЕ (СС не образуется).

Вариант 2. Размеры $ССЕ_1$ и $ССЕ_2$ столь велики, что расстояния между центрами ядер больше, нежели самые дальние минимумы потенциальных кривых обменных и резонансных взаимодействий (это соответствует той ситуации, когда центральные радикалы ССЕ одеты броней, препятствующей доступу к ним и их рекомбинации). "Сферы влияния" ядер слишком удалены, и главным элементом становится потенциал парного взаимодействия молекул пограничного слоя пары ССЕ. Тогда, если температура системы велика, т.е. уровень кинетической энергии молекул внешних сольватных слоев $E_k > E_{ССЕ_2}$, $ССЕ_1$ и $ССЕ_2$ не сливаются, а расходятся и распределяются в объеме всей системы (рис. 6.1.5, б).

Вариант 3. Условия взаимодействия $ССЕ_1$ и $ССЕ_2$ аналогичны варианту 2, но температура системы такова, что уровень кинетической энергии молекул всей системы ниже уровня энергии взаимодействия молекул сольватного слоя, т.е. $E_k < E_{ССЕ_2}$. В этом случае происходит образование сложной структуры с несколькими ядрами (в нашем примере – двумя) (рис. 6.1.5, в).

Итак, можно сформулировать условия образования сложных структур в рассматриваемой системе:

- отсутствие вероятностных и пространственных затруднений к сближению ССЕ;
- уровень кинетической энергии движения молекул всей системы должен быть меньше уровня энергии потенциала парного взаимодействия молекул сближающихся сольватных слоев сливающихся ССЕ.

6.1.6. Модели ассоциативных комбинаций

Рассмотрим модель ССЕ. Размеры ССЕ различны и зависят от природы слагающих ее молекул и соотношения между структурными группами, образующими дисперсную фазу и дисперсионную среду. Молекулы, обладающие самым высоким потенциалом парного взаимодействия, соединяются в ядро ССЕ, молекулы с более низким потенциалом

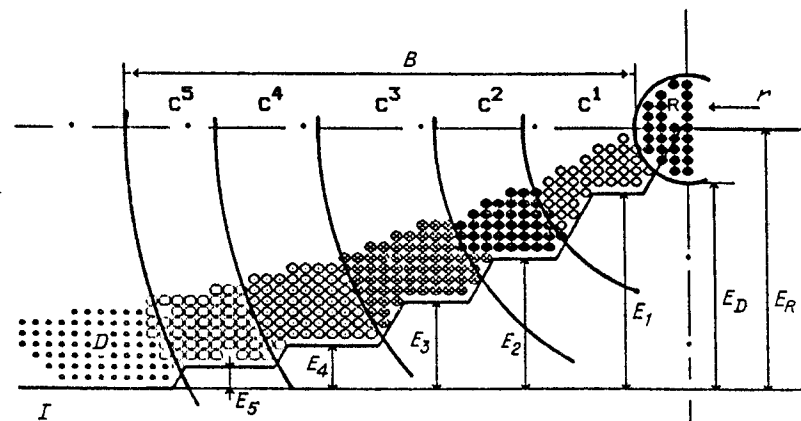


Рис. 6.1.6. Модель ССЕ в дисперсионной среде.

R – ядро; B – межфазный слой, состоящий из "сольватных" слоев; $C^1 - C^5$ – "сольватные" слои, образованные диамагнитными соединениями с убывающими спиновыми дипольными моментами (индексами свободной валентности); D – дисперсионная среда; I – ступенчатая диаграмма распределения потенциалов парных взаимодействий между молекулами в радиальном направлении от ядра к периферии; E – уровень потенциалов парных взаимодействий отдельных слоев и среды; r – расстояние.

обволакивают ядро в межфазном слое, который упрочнен сольватными слоями. Последние возникают за счет большого разнообразия структурных типов молекул нефтепродуктов.

Модель ССЕ в дисперсионной среде, где ядром являются свободные радикалы любого нефтепродукта со значительным парамагнетизмом [15], приведены на рис. 6.1.6. Следует отметить, что свободные радикалы могут иметь различные E_n ; например, энергия образования радикала $C_6H_5CH_2$ составляет 181 кДж/моль, а $C_6H_5CH(CH_3)O$ – 76 кДж/моль. Энергия распада асфальтеновых ассоциатов оценивается в 130–160 кДж/моль [16–18]. На рис. 6.1.6 показана также ступенчатая кривая распределения потенциала парного взаимодействия между молекулами (как в слоях, так и между ними) в радиальном направлении к периферии ССЕ, крутизна которой отражает устойчивость ССЕ. Ступенчатость может быть выражена весьма четко при большом различии потенциалов парного взаимодействия молекул разных слоев, если кинетическая энергия молекул не перекрывает разность потенциала парного взаимодействия сольватных слоев. В то же время даже в отсутствие ступенчатости ССЕ может быть устойчивой при значительном превышении потенциала парного взаимодействия молекул ядра над общим уровнем кинетической энергии молекул. Такая ступенчатость наблюдается у чрезвычайно активных радикалов, которые образуют наиболее стабильные и независимые от температуры ССЕ в НДС.

Для существования дисперсной фазы (ССЕ) в дисперсионной среде необходимы следующие условия:

- наличие градиента потенциала парного взаимодействия молекул от ядра к периферии;

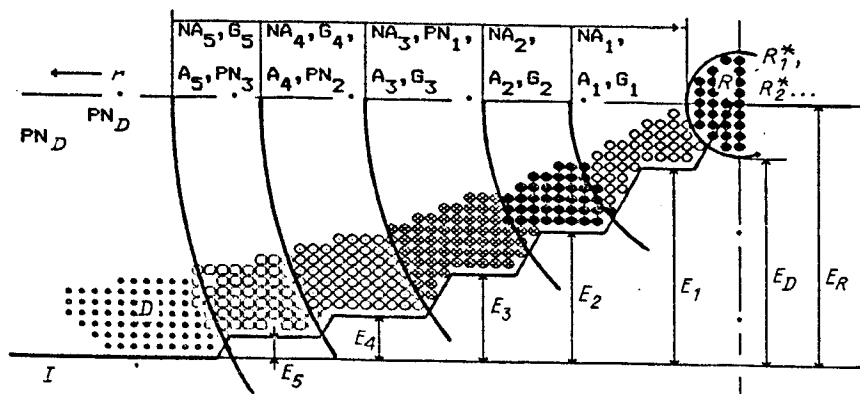


Рис. 6.1.7. Гипотетическая модель ССЕ, образуемой различными структурными группами соединений, присутствующих в НДС.

R_n – радикалы ядра R ; r – расстояние от центрального ядра R ; D – дисперсионная среда; A_1-A_2 – ароматические углеводороды, G_1-G_2 – гетеросоединения, NA_1-NA_2 – нафто-ароматические углеводороды, PN_1-PN_2 – парафино-нафтоновые углеводороды с признаками спиновой поляризации, PN_0 – парафино-нафтоновые углеводороды дисперсионной среды без признаков спиновой поляризации. Номера у типов соединений соответствуют убывающим индексам свободной валентности с ростом номера типа. Остальные обозначения см. на рис. 6.1.6.

- потенциал парного взаимодействия молекул последнего сольватного слоя должен быть меньше такового молекул предыдущих слоев;
- потенциал парного взаимодействия молекул дисперсионной среды должен быть меньше такового последнего сольватного слоя ССЕ.

На рис. 6.1.7 приведена модель ССЕ, образованная различными структурными группами углеводородов. Ядром ССЕ служат радикалы, обладающие самыми высокими (из всей системы) потенциалами парного взаимодействия. Вокруг ядра послойно по мере уменьшения потенциала группируются ароматические, нафтенные, парафиновые углеводороды. Гетеросоединения, как ароматические, так и неароматические, могут располагаться в слоях начиная с первого, поскольку именно они отличаются низким уровнем обменной корреляции, т.е. обладают наименьшей энергией разрыва связей или перехода в триплетное состояние, являясь "сырьем производства свободных радикалов".

Экспериментальные значения [19] по теплотам смешения различных классов соединений нефти (парафиновых, нафтеновых, ароматических углеводородов) и сведения, приведенные в гл. 1 и 5 данной работы, подтвердили основные аспекты описанной модели, ее логичность и адекватность.

6.2. Процессы растворения

6.2.1. Механизм процессов растворения (экстракции, деасфальтизации) с введением одного растворителя

Для более наглядного рассмотрения механизма взаимодействия растворителя с ССЕ предположим, что НДС состоит из набора молекул трех видов: молекулы вида 1 образуют ядро ССЕ, вида 2 – ее сольватную оболочку, вида 3 – дисперсионную среду (рис. 6.2.1). Растворитель – это молекулы вида 4, взаимодействующие с молекулами, образующими НДС так, что:

1. Потенциал парного взаимодействия E_{43} больше, чем уровни взаимодействия любых пар молекул в системе:

$$E_{43} > E_{11} > E_{12} > E_{22} > E_{23} > E_{42} > E_{33} > E_{13} > E_{44} > E_{41}. \quad (a)$$

В силу того, что $E_{43} > E_{44}$ и $E_{33} > E_{44}$, при небольших количествах растворителя его собственные молекулы взаимодействуют с молекулами дисперсионной среды НДС, образуя новые ССЕ. Их ядрами служат молекулы растворителя, а окружающие их слои молекул дисперсионной среды растворяемой НДС в данном случае играют роль сольватных оболочек. Последние омываются такими же молекулами дисперсионной среды. Ранее существовавшие в НДС ССЕ не разрушаются. Введение новых порций растворителя создает ситуацию, когда наряду с образованием новых ССЕ описанного типа молекулы растворителя создают дисперсионную среду. Структура существовавших в исходной дисперс-

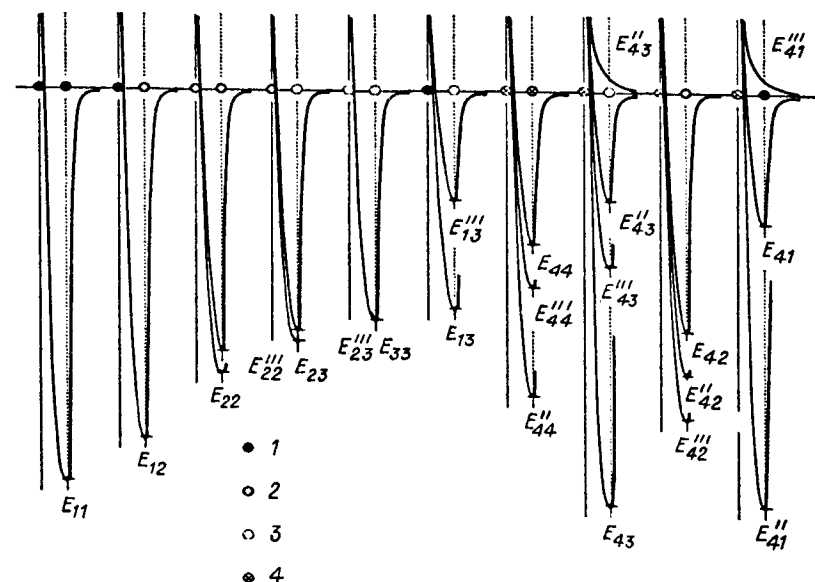


Рис. 6.2.1. Сравнение уровней энергий взаимодействующих молекул системы и добавляемого растворителя.

1-4 — молекулы вида 1-4 соответственно.

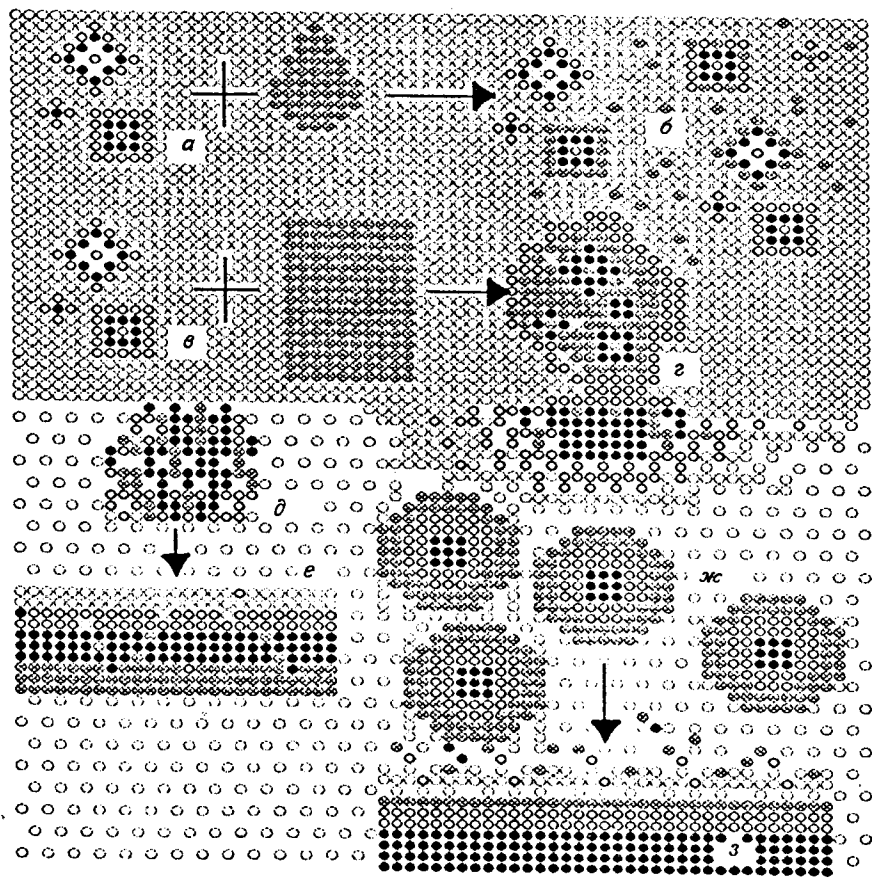


Рис. 6.2.2. Вид ассоциативных колебаний при введении растворителя (пояснения в тексте).

ной системе ССЕ не изменяется, но окружением становится новая дисперсионная среда из молекул 4-го вида (рис. 6.2.2, а, б).

2. Уровни энергий взаимодействия молекул растворителя с молекулами дисперсионной среды меньше, чем таковые между молекулами дисперсионной среды (вплоть до отталкивания последних). Максимальный потенциал парного взаимодействия с молекулами вида 1, образующими ядро (E''_{41} на рис. 6.2.1); тогда

$$E''_{41} > E_{11} > E_{12} \geq E''_{44} \geq E''_{42} > E_{22} > E_{23} > E_{33} > E_{13} > E''_{43}. \quad (б)$$

При небольших количествах вводимого растворителя происходит последовательное проникновение молекул 4-го вида к ядрам ССЕ, поскольку E_{12} , E''_{44} и E''_{42} сравнимы и даже равны. В данном случае структура ядра исходной ССЕ изменяется, молекула вводимого растворителя (вида 4) окружается слоем молекул, составлявших ранее ядро ССЕ растворяемой НДС (вид 1), в силу того, что $E''_{41} > E_{11}$ (рис. 6.2.2, а-з). Образуется новая ССЕ с ядром из единственной молекулы 4-го вида,

окруженной сольватным слоем молекул 1-го вида, который, в свою очередь, окружен сольватным слоем из молекул 2-го вида. Дисперсионная среда остается прежней (молекулы вида 3).

В случае введения больших количеств растворителя (молекулы 4-го вида) процесс аналогичен, но ядра исходных ССЕ растут за счет увеличения в них молекул 4-го вида (рис. 6.2.2, з). Следует заметить, что укрупнение ядра, уже скомбинированного из молекул видов 1 и 4, ведет к уменьшению относительного количества молекул 2-го вида в сольватном слое, которое возмещается молекулами 4-го вида. Этот процесс продолжается практически до полного связывания всех ядер исходных ССЕ массивом молекул 4-го вида, что соответствует образованию двух фаз, в одной из которых сосредоточены молекулы вида 3, составлявшие исходную дисперсионную среду, а в другой – молекулы вида 4, в которой существуют ССЕ, имеющие структуру, показанную на рис. 6.2.2, д.

При различии плотностей фазы расслаиваются. Если плотности близки, сферические образования, структура которых зависит от соотношения количеств молекул 3-го и 4-го видов и которые могут быть названы СС, распределяются в объеме системы без выделения макрофазы. Количество вводимого растворителя, характеризуемое словами “малое”, “большое” и т.д., всецело определяется уровнем и шириной потенциальной ямы кривой энергии попарного взаимодействия всех типов молекул. Например, в соотношениях для энергий (неравенства (а) и (б)) замена знака $>$ на $>>$ или уровней энергий попарного взаимодействия изменяет необходимое для каждого конкретного случая количество вводимого растворителя. Так, если в неравенстве (а) E_{42} и E_{22} поменять местами, то (см. рис. 6.2.2, д) все ССЕ в фазе, состоящей из молекул 4-го вида, переместятся непосредственно к промежуточному слою между фазами, образованному из молекул вида 2. В случае “толстых” сольватных слоев из молекул 2-го вида исходных ССЕ промежуточный слой разделится на два, один из них примыкает к фазе из молекул 3-го вида и состоит из молекул вида 2. К фазе из молекул вида 4 примыкает слой из молекул 1-го вида, в который внедрены молекулы вида 4 (см. рис. 6.2.2, е).

3. Уровни потенциалов парных взаимодействий описываются соотношением

$$E_{11} > E_{11} \geq E_{42} > E''_{22} \geq E_{23} \geq E_{33} \geq E_{44} \geq E''_{43} >> E_{13} > E''_{41}. \quad (в)$$

Введение растворителя (молекул 4-го вида) в малых количествах приводит к разбуханию сольватных оболочек из молекул 2-го вида за счет молекул растворителя, которые свободно перемещаются в дисперсионной среде из молекул вида 2 (ввиду близости энергий E''_{43} , E''_{44} , E_{33} , E''_{23} , E''_{23}) и достигают сольватных слоев (рис. 6.2.2, ж).

Близость E_{12} и E''_{42} при большом количестве растворителя приводит к удалению практически всего сольватного слоя в среду (рис. 6.2.2, з). “Оголенные” ядра ССЕ, отторгаемые смесью из молекул 2-го, 3-го и большого количества молекул 4-го вида, в зависимости от плотности могут образовывать СС и выпадать в осадок, всплывать, сосредотачиваться на стенках.

Следовательно, при таком соотношении энергий образуется двух-фазная система, одна из фаз которой отторгает из своих пределов молекулы второй.

Если молекулы вида 2 имеют по отношению к молекулам 1-го вида потенциал парного взаимодействия $E_{12} \gg E_{42}''$, то указанная ситуация наступает только при увеличении кинетической энергии молекул до такой величины, которая восполнит разницу $E_{12} - E_{42}''$ и со временем приведет к существенному оголению ядер ССЕ, с той разницей, что с ядрами в дисперсную фазу увлечется некоторая часть молекул 2-го вида.

Описанные варианты взаимодействия растворителя с дисперсной системой показывают, каким образом, зная энергетические параметры веществ, можно предсказать пути и степень разрушения старых и образования новых ССЕ, возникновения СС, разделения фаз. Описанная система из четырех видов молекул – наиболее простой тип смесей, и расчет возможных ситуаций в более сложных случаях необходимо проводить с помощью ЭВМ. Однако уместно отметить, что даже такие простые варианты, как 2 и 3, вполне адекватно отражают механизм процессов экстракции и деасфальтизации соответственно.

Возьмем сложный случай, когда в нефтяную дисперсную систему, состоящую из ССЕ (см. модель в разд. 6.1 на рис. 6.1.7), вводится небольшое количество пентана, молекулы которого имеют более высокий потенциал парного взаимодействия с молекулами наружных сольватных слоев C_3 и C_4 по сравнению с молекулами ядра.

Растворение начинается с разрыхления сольватных слоев. При введении больших количеств пентана происходит взаимодействие его с молекулами последующих слоев C_3 , C_{42} и даже C_1 . Отторгаемые ядра могут образовывать СС, а затем при столкновении выпадать в осадок. При достаточном количестве пентана возникает ситуация полного удаления сольватных слоев от ядра, но если ядра находятся в объеме на большом расстоянии друг от друга (кратность пентана больше 200), вероятность их столкновения мала, а кинетическая энергия движения такова, что несмотря на сближение ядер, их потенциал парного взаимодействия недостаточен для слияния. Слияние ядер в системе возможно только при прямом столкновении, которое за счет большого объема растворителя почти невероятно. Раствор квазигомогенен. Однако, если раствор отфильтровать, на фильтре остается осадок, образовавшийся за счет дополнительной возможности столкновения ядер и их осаждения. Таким образом, количеством подаваемого пентана можно регулировать количество осаждаемых соединений.

При подаче небольшого количества растворителя с очень высоким потенциалом парного взаимодействия с ядром ССЕ происходит эстафетная передача молекул растворителя от слоя к слою до ядра ССЕ. Такой растворитель, если ядром являются радикалы, образует с ними комплексы, имеющие различную природу [20]. О принципах организации комплексов мы подробно сообщим в следующем разделе, а сейчас отметим два основных типа ССЕ, структурирующихся либо путем об-

менного взаимодействия молекул растворителя и радикалов, либо за счет электростатических взаимодействий радикала и молекулы.

Прежде чем эти комплексы возникнут в равновесных количествах, происходит многократная пересольватация, встреча “подходящих” молекул друг с другом после “многих приключений”, т.е. в результате конкуренции потенциалов парных взаимодействий, движения и, конечно, случайных столкновений.

Таким образом, процесс растворения осуществляется через ряд стадий:

- 1 стадия. Диффузия растворителя в дисперсионной среде к ССЕ дисперсной фазы.
- 2 стадия. Проникновение через сольватные слои, образование новых ССЕ, комплексообразование растворителя с ССЕ, образование вторичных ССЕ.
- 3 стадия. Укрупнение комплексов и ядер, образование новой фазы.
- 4 стадия. Разделение фаз; фазовый переход.

Молекулы растворителя, обладающего высоким потенциалом парного взаимодействия с молекулами ядра ССЕ и низким уровнем кулоновской корреляции в пределах молекулы, вызывают в окружающих молекулах как кулоновскую поляризацию, так и повышение или понижение уровня обменной корреляции электронных оболочек. В то же время молекулы “хорошего” растворителя неполярного типа, например CS_2 , обладая низким уровнем обменной корреляции, вызывают изменение уровня обменной корреляции в молекулах растворяемого вещества, что в свою очередь нередко ведет к изменению кулоновской корреляции, т.е. к зарядовой поляризации молекул нефтепродукта. В сущности, механизм действия полярных и неполярных растворителей на растворимое вещество неизбежно связан с изменением уровня как обменной, так и кулоновской корреляции. Если об изменении кулоновской корреляции можно судить по легко обнаруживаемым эффектам зарядовой поляризации, то изменение обменной корреляции фиксируется с трудом, поскольку в настоящее время существуют только косвенные методы ее обнаружения, например магнитная радиоспектроскопия и магнетохимия.

В заключение подчеркнем, что механизм процесса растворения независимо от типа растворителя (высок или низок потенциал его парного взаимодействия с молекулами ядра сложной структурной единицы) определяется тремя равнозначными факторами:

- кинетической энергией макро- и микрообразований всей системы;
- потенциалом парного взаимодействия молекул всей системы;
- формой взаимодействующих макро- и микрообразований (в понятие которой входит взаимное расположение, количество и тип входящих в них атомов).

6.2.2. Механизм процессов растворения с учетом возбуждения и (или) гомолитической диссоциации

Если растворение сопровождается возбуждением и (или) гомолитической диссоциацией каких-либо молекул, то это связано с резким изменением в балансе типов и количеств молекул с определенными потенциалами парных взаимодействий. Поскольку в системе появляется достаточно большое количество парамагнитных молекул, их резкий потенциально-энергетический диссонанс по отношению к остальным молекулам приводит к перестройке всей системы молекул, находящихся в окружении. При этом, если не произошла обратная рекомбинация молекул (которая могла бы восстановить нарушенный баланс), начинается организация ядер и слоев новых ССЕ.

В настоящее время имеются попытки математического описания зависимости энергии гомолитической диссоциации молекул от числа углеродных атомов в одном гомологическом ряду [21]:

для алкильных радикалов

$$\{C^0 - (C)_n(H)_{2n}\} = 6,28n + 142,17 \text{ кДж/моль}$$

или

$$\{C^0 - (C)_n(H)_{2n}\} = -5,65n + 143,00 \text{ кДж/моль};$$

для радикалов, содержащих атом азота,

$$\{N^0 - (C)_n(H)_{2n}\} = -21,38n + 163,55 \text{ кДж/моль}$$

или

$$\{N^0 - (C)_n(H)_{2n}\} = -8,45n + 163,76 \text{ кДж/моль}.$$

Гомолитической диссоциации и (или) возбуждению подвергаются углеводороды с низкой энергией разрыва связи. На рис. 4.1.3 (разд. 4.1 гл. 4) показана зависимость энергии разрыва связей и образования некоторых радикалов по литературным источникам [21–23]. Из рисунка видно, что наименьшей энергией разрыва связи обладают гетеросоединения, содержащие серу, азот, кислород, металлы и имеющие линейное или квазилинейное строение. Такие же низкие энергии присущи перфенилалканам. Из-за большого различия в размерах и зарядах ядер в этих молекулах электронная корреляция в области разрываемых связей не может быть высокой. Невелика энергия возбуждения (перехода из синглетного состояния в триплетное) и у высококонденсированных многоядерных ароматических углеводородов (антрацен, хризен, пирен и т.д.). У них низкий уровень электронной корреляции в π -орбиталях, вплоть до сосредоточения нечетного количества электронов по разные стороны плоскости молекул.

Все типы молекул с низким уровнем электронной корреляции (примеры которых могут быть расширены) обладают повышенной потенциальной энергией взаимодействия молекул ввиду возникновения межмолекулярной электронной корреляции. И наоборот, у молекул с высоким уровнем электронной корреляции, таких как насыщенные углеводороды, между молекулами не возникает электронной корреляции, т.е. недостаток последней между атомами молекулярной системы восполняется ее повышением между молекулами, что в совокупности

ведет к состоянию полной энергии всей дисперсной системы, минимальной по сравнению с другими состояниями.

Таким образом, молекулы с пониженной обменной корреляцией (а

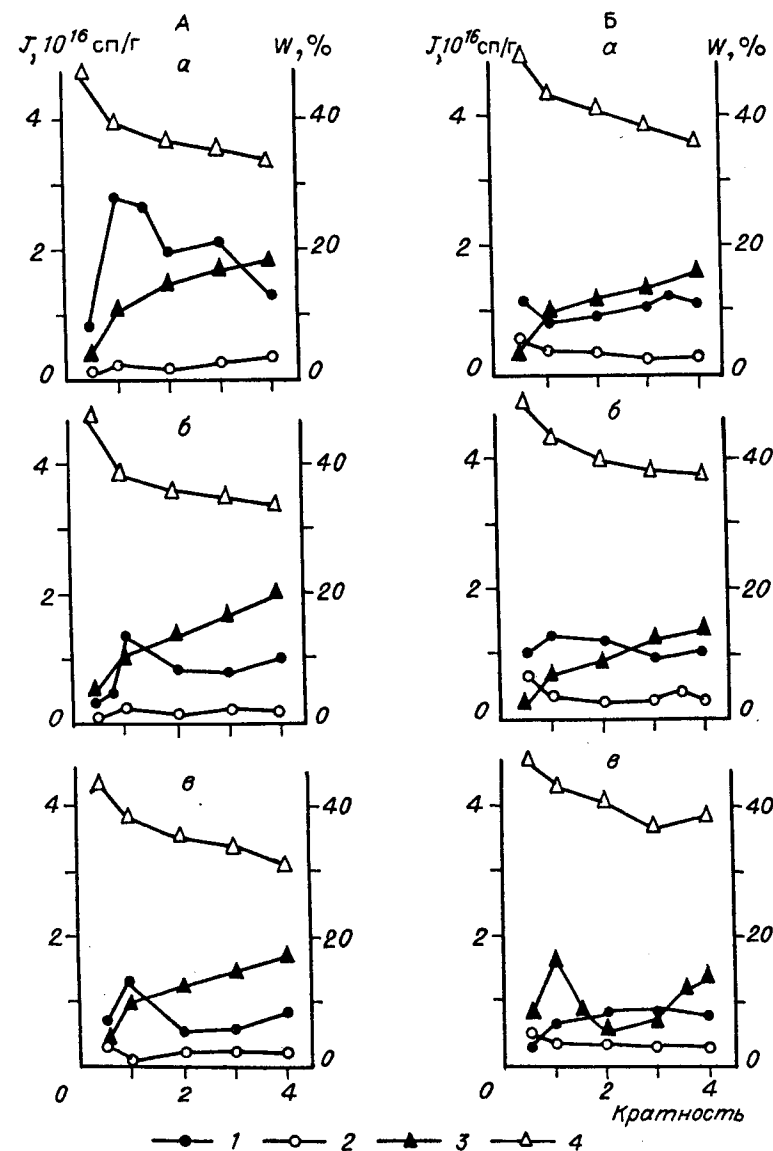


Рис. 6.2.3. Концентрационная зависимость парамагнетизма J экстракта (1) и рафината (2), выхода W экстракта (3) и рафината (4), полученных при экстракционном разделении легкого газойля чистым сульфолоном (А) и сульфолоном в смеси с 7 об. % воды (Б) при температуре 70 (а); 50 (б) и 30 °С (в).

тем более с нулевой – радикальные пары) притягиваются друг к другу, и именно поэтому они располагаются либо в ядре, либо в первом диффузионном слое C_1 – том слое, который содержит наибольшее количество молекул, легко подвергаемых возбуждению и(или) гомолитической диссоциации.

Молекулярный состав НДС позволяет оценить реальный разброс энергий связи различных ее молекул, т.е. вероятность появления радикалов. Экспериментальным контролем обратимого синглет-триплетного перехода может служить динамика изменения группового состава и парамагнетизма. И то, и другое с достаточной последовательностью демонстрируется изучением ВПП (см. гл. 5).

При введении растворителя в нефтепродукт (например, в газойль для экстракции ароматических углеводородов) в системе идут три конкурирующих процесса: гомолитическая диссоциация диамагнитных молекул, рекомбинация радикалов и образование ассоциативных комбинаций, включающих молекулы растворителя. Преобладание того или иного процесса зависит от температуры, исходного сырья, кратности и состава подаваемого растворителя. Образование свободных радикалов при гомолитической диссоциации диамагнитных молекул и их рекомбинация – процессы, определяющие суммарное содержание парамагнитных центров (ПМЦ) в ССЕ. Характер концентрационных зависимостей содержания ПМЦ в полученных экстракте и рафинате (рис. 6.2.3) обусловлен изменением баланса энергий взаимодействия ССЕ с растворителем (в данном случае – газойль/сульфолан).

Баланс парамагнетизма в процессе экстракции выражается формулой:

$$F = \frac{\text{ПМЦ}_{\text{экс}} V_{\text{экс}} + \text{ПМЦ}_{\text{раф}} V_{\text{раф}}}{\text{ПМЦ}_{\text{сыр}} V_{\text{сыр}}} 100 (\%),$$

где $\text{ПМЦ}_{\text{экс}}$, $\text{ПМЦ}_{\text{раф}}$, $\text{ПМЦ}_{\text{сыр}}$ – число ПМЦ в экстракте, рафинате и сырье; $V_{\text{экс}}$, $V_{\text{раф}}$, $V_{\text{сыр}}$ – объем экстракта, рафината и сырья соответственно.

Из формулы следует, что если F больше 100%, то при экстракционном процессе равновесие в системе

ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ \rightleftharpoons РЕКОМБИНАЦИЯ РАДИКАЛОВ

сдвинуто влево, если F меньше 100%, то в сторону рекомбинации свободных радикалов. Результаты расчета показателя баланса парамагнетизма F для экстракционного разделения легкого и тяжелого газойля каталитического крекинга сульфоланом приведены на рис. 6.2.4.

Из рисунка видно, что зависимости изменения F для всех исследованных температур (30, 50 и 70 °С) аналогичны и характеризуются наличием максимумов при низких кратностях и минимумов между ними. Наиболее интенсивно эти экстремумы проявляются при температурах 50 и 70 °С. При повышенных температурах образование радикалов преобладает над рекомбинацией.

Таким образом, процесс растворения и экстракции с учетом этих явлений будет проходить через следующие стадии:

1 стадия. Диффузия растворителя в дисперсионной среде к ССЕ.

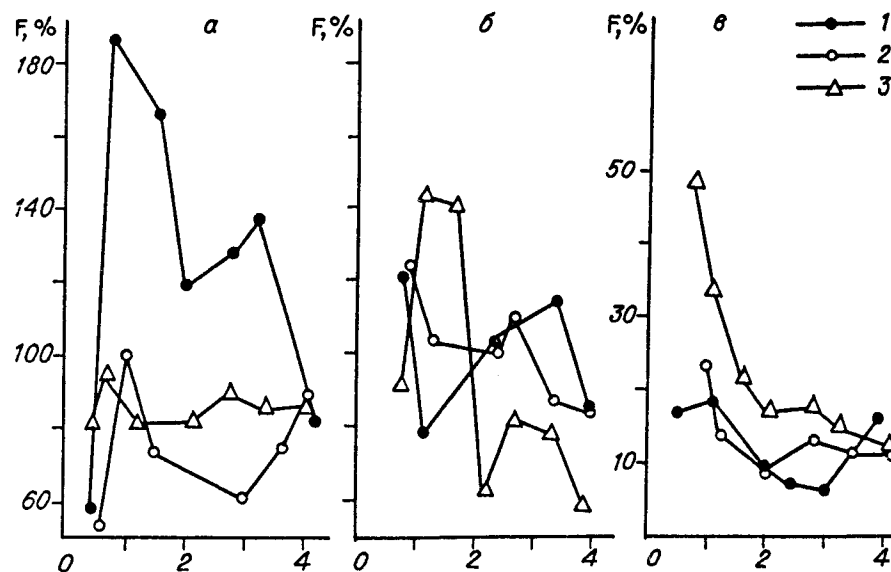


Рис. 6.2.4. Зависимость параметра F от кратности для чистого сульфолана (а), обводненного сульфолана (б) и сульфолана при экстракции тяжелого газойля (в).
Температура, °С: 1 – 70; 2 – 50; 3 – 30.

2 стадия. Взаимодействие растворителя с ССЕ и образование свободных радикалов отдельных молекул ССЕ.

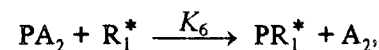
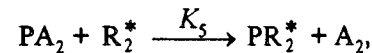
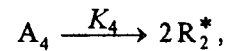
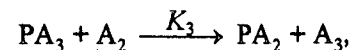
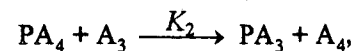
3 стадия. а. Комплексообразование между ССЕ и молекулами растворителей.

б. Образование новых ССЕ, не образующих комплекс с растворителем.

4 стадия. Укрупнение комплексов, начало образования новой фазы.

5 стадия. Расслоение фаз (фазовый переход).

Если уподобить описанный процесс химическим реакциям, то можно записать такую схему:



где P – растворитель; A_1, A_2, A_3, A_4 – ароматические соединения в ССЕ, расположенные в порядке удаления от ядра, R_1^* и R_2^* – радикалы, которые образуются при гомолитическом разрыве A_2 (и A_1); PR_1^* и PR_2^* – конечные продукты комплексообразования.

Составим схему кинетических уравнений по аналогии с уравнениями химических реакций:

$$\frac{d[PA_4]}{dt} = k_1[P][A_4] - k_2[PA_4][A_3],$$

$$\frac{d[PA_3]}{dt} = k_2[PA_4][A_3] - k_3[PA_3][A_2],$$

$$\frac{d[PA_2]}{dt} = k_3[PA_3][A_2] - k_5[PA_2][R_2^*] - k_6[PA_2][R_1^*],$$

$$\frac{d[R_2^*]}{dt} = k_4[A_2],$$

$$\frac{d[PR_2^*]}{dt} = k_5[PA_2][R_2^*],$$

$$\frac{d[PR_1^*]}{dt} = k_6[PA_2][R_1^*].$$

Используя принцип стационарности, получаем:

$$k_1[P][A_4] - k_2[PA_4][A_3] = 0,$$

$$[PA_4] = \frac{k_1[P][A_4]}{k_2[A_3]},$$

$$k_2[PA_4][A_3] = k_3[PA_3][A_2],$$

$$[PA_3] = \frac{k_2[PA_4][A_3]}{k_3[A_2]} = \frac{k_1[P][A_4]}{k_3[A_2]},$$

$$k_3[PA_3][A_2] = k_5[PA_2][R_2^*] + k_6[PA_2][R_1^*] = [PA_2]\{k_5[R_2^*] + k_6[R_1^*]\},$$

$$[PA_2] = \frac{k_3[PA_3][A_2]}{k_5[R_2^*] + k_6[R_1^*]} = \frac{k_1[P][A_4]}{k_5[R_2^*] + k_6[R_1^*]},$$

$$\frac{d[PR_2^*]}{dt} = k_5[PA_2][R_2^*] = k_5 \frac{k_1[P][A_4]}{k_5[R_2^*] + k_6[R_1^*]} [R_2^*],$$

$$\frac{d[PR_1^*]}{dt} = k_6[PA_2][R_1^*] = k_6 \frac{k_1[P][A_4]}{k_5[R_2^*] + k_6[R_1^*]} [R_1^*].$$

Если самой медленной стадией будет диффузия, то скорость всего процесса определится уравнением диффузии. При экстракции диффузия не будет тормозить процесс, так как идет интенсивное перемешивание, поэтому медленной стадией будет комплексообразование, и скорость W процесса выразится уравнением:

$$W = \frac{d[PR_2^*]}{dt} + \frac{d[PR_1^*]}{dt} = k_5 \frac{k_1[P][A_4]}{k_5[R_2^*] + k_6[R_1^*]} [R_2^*] + k_6 \frac{k_1[P][A_4]}{k_5[R_2^*] + k_6[R_1^*]} [R_1^*],$$

т.е. $W = k_1[P][A_4]$.

Из полученного уравнения следует, что скорость комплексообразования растворителя с ароматическими углеводородами в ССЕ равна скорости взаимодействия растворителя с внешним слоем ароматических соединений, где наиболее слабы взаимодействия между молекулами.

Что касается комплексообразования различных растворителей со свободными радикалами, то этой проблеме в последнее время уделяется существенное внимание [20, 22–26]. Например, Бучаченко с соавторами [20, 26] по изменению констант сверхтонкого взаимодействия в спектрах ЭПР и по парамагнитным сдвигам в ЯМР полярных молекул установили, что полярные молекулы образуют с нитроксильными радикалами комплексы двух типов: донорно-акцепторные, в которых происходит перенос спиновой плотности от радикала к молекуле, и дипольные (электростатические), в которых нет переноса спиновой плотности. Измеренные константы равновесия комплексообразования обоих типов показали, что равновесия сосуществуют независимо, т.е. между двумя типами комплексов нет конкуренции [20].

6.2.3. Механизм процессов растворения НДС в системе двух растворителей

В исследовательской практике принята такая характеристика растворителя, как инертность. Чаще всего так называемые инертные растворители используются в спектроскопии, при определении молекулярных масс, в химических реакциях для создания инертной (не взаимодействующей) среды. К ним относят циклогексан, алифатические углеводороды, четыреххлористый углерод и др. В работе [20] показано, что по крайней мере для радикалов это неверно, и молекул, инертных в отношении комплексообразования с радикалами, не существует вообще. Это положение можно отнести к любой нефтяной дисперсной системе, т.е. какой бы “квазинертный” растворитель в нефтяную систему не вводился, он является не только комплексообразующим по отношению к определенным группам молекул, входящих в ССЕ, но и ответственным за протекание типично химических процессов (возбуждение молекул в триплетное состояние и (или) гомолитическая диссоциация).

Рассмотрим более подробно понятие “полярность”. Дать точное определение этой величине трудно, а еще труднее оценить ее количественно.

Простота электростатической сольватационной модели послужила основой для выделения из других параметров диэлектрической постоянной и дипольного момента, как основных характеристик полярности растворителя. Однако диэлектрическая постоянная описывает только изменение электрического поля между пластинами конденсатора, когда их переносят из вакуума в растворитель. В неполярных молекулах растворителя при этом индуцируется дипольный момент (поляризация смещения), и дипольные молекулы ориентируются в одном направлении (поляризация ориентирования). Диэлектрическая постоянная описывает, таким образом, способность растворителя разделять электриче-

ские заряды и ориентировать его диполи. Между тем общее число все: взаимодействий между молекулами растворителя и растворяемого вещества гораздо сложнее и обширнее.

Различные исследователи предпринимали попытки ввести эмпирические параметры для оценки полярности растворителя или сольватирующей способности, отражающей совокупность молекулярных сил действующих в растворе [27]. Таковы параметры Y , X , Ω [28–30]; число пропорциональное отношению логарифмов скорости определенной реакции в исследуемом и в (выбранном субъективно) стандартном растворителях; параметр I Козовера [31, 32], рассчитанный по положению полосы в спектре и представляющий собой энергию электронного перехода 1-этил-4-карметоксипиридинийодида в различных растворителях. Из-за плохой его растворимости в органических растворителях имеется мало непосредственных измерений значений I . E_T – параметр Димрота, Рейхарда и сотр. [33–35], характеризующий сдвиги сольваторхромной полосы стандартного красителя 4-(2,4,6-трифенилпиридиний)-2,6-ди-фенилфеноксида и его триметил-производного. Шкала E_T – одна из наиболее полных по числу и разнообразию растворителей и в настоящее время широко используется. Оба параметра – I и E_T – коррелируют между собой. Величина N_R , введенная Брукером и сотрудниками, – батохромные сдвиги цианиновых красителей, индуцируемые растворителем. М.Дж. Камлет и др. [36, 37] предложили π^* -шкалу полярности растворителей; π^* определяется сдвигом частот максимумов π - π^* -переходов, индуцируемых растворителями семи различных индикаторов. Выбор различных индикаторов, сольваторхромные сдвиги для которых усредняли, имел целью избежать включения спектральных аномалий.

Параметр растворимости Гильдебранта также представляет собой меру влияния растворителя. Указанные параметры: I , X , Y , E_T , δ и многие другие, характеризующие растворители и достаточно широко описанные [38], определяются конкретной системой, в которой эти свойства проявляются. Кроме того, обилие шкал полярности однозначно свидетельствует о том, что ни одна из них не является мерой того свойства растворителя, которое называют полярностью.

Под полярностью растворителя необходимо понимать глобальную сольватационную способность растворителя, которая зависит от уровня электронной корреляции. Современное понимание электронной корреляции шире, нежели поиск электроном такого “динамического места”, где он всегда был бы наиболее удален как от спаренного с ним, так и находящихся на других орбиталях электронов. Поскольку спаривание электронов “экономит” энергию, возможно такое рассмотрение взаимодействия электронов, при котором они претерпевают притяжение и отталкивание в связи с антипараллельностью и параллельностью своих спинов соответственно. Подобная точка зрения наводит на мысль о существовании зарядовой и спиновой корреляций электронов. Уровень кулоновской корреляции – это вероятность локализации одно- или разноименных зарядов в одной области пространства. Уровень обменной корреляции – вероятность локализации двух (параллельных и ан-

типараллельных) спинов в одной области пространства. Чем больше область пространства, тем ближе к нулю уровень корреляции.

В работе [39] показана связь спиновых и зарядовых плотностей, т.е. изменение уровня кулоновской корреляции влечет за собой изменение уровня обменной и наоборот. При удалении взаимодействующих молекул (частиц, электронов, атомов) на бесконечно большое расстояние уровни как обменной, так и кулоновской корреляции становятся равными нулю, при этом молекулы (частицы, электроны, атомы) максимально взаимодействуют с ближайшими соседями (окружением). Обратим внимание, что переход молекулы из синглетного в триплетное возбужденное состояние адекватен удалению одного электрона от другого на большое расстояние, сравнимое с бесконечностью. Чем ниже собственный уровень обменной и кулоновской корреляции частиц молекулы (ее электронов, атомов), тем выше способность частиц данной молекулы вступать во взаимодействие с ближайшим окружением.

Основываясь на этой концепции, можно констатировать: существуют классы соединений, которые обладают высоким уровнем кулоновской корреляции и низким обменной, что соответствует делокализации спинов и отражает определенный вид полярности. Степень делокализации спинов и будет степенью полярности для тех растворителей, в которых заряды компенсированы и уровень кулоновской корреляции равен единице. Например, бензол, сероуглерод имеют зарядовый дипольный момент, равный нулю, т.е. указанные соединения являются обменно полярными (обладают спиновым дипольным моментом); соединения же типа воды зарядово полярны (обладают зарядовым дипольным моментом).

Авторами проведены исследования по осаждению асфальтенов из различных нефтей и мазута чистым пентаном и с добавкой бензола. Кривые зависимости выхода асфальтенов от кратности подаваемого растворителя и от добавки бензола для трех объектов приведены в гл. 3 (см. рис. 3.6.1). Во всех случаях наблюдалось полимодальное распределение выхода осадка асфальтенов от кратности пентана. В области кратностей от 20 до 100 отмечалось два ярко выраженных максимума, которые при различных добавках бензола изменялись по интенсивности. В некоторых случаях кратность в области 200 вообще не приводила к осадку в растворе – ни на стенках, ни на дне сосуда. Однако добавка бензола вновь давала осадок. Как правило, она увеличивала выход осадка при малых кратностях пентана, что прямо указывает на интенсификацию процесса образования ССЕ с помощью бензола.

Обобщенное рассмотрение результатов, приведенных в литературе, и проделанных экспериментов позволяет прийти к выводу, что в рамках состояния науки о веществе на сей день предлагаемая модель ССЕ является адекватной и позволяет прогнозировать процессы в растворах нефтепродуктов. Действительно, наибольшее количество выделяемого осадка при деасфальтизации соответствует наибольшему парамагнетизму осадка, т.е. для образования ССЕ необходимо ядро, которым служит либо парамагнитная частица, либо частица с наибольшим потенциалом парного взаимодействия к любой молекуле окружения по

сравнению с периферией ассоциативной комбинации. Увеличение количества парамагнитных частиц, например за счет повышения температуры при деасфальтизации, способствует образованию новых ССЕ, которые, сливаясь в СС, образуют дополнительное количество осадка.

Вещества, которые являются ресурсом ядер ССЕ, расположены в ближайшем к центру сольватном слое (гомолизируемые – по Залукаеву [1, 2]) и возбуждаемы в триплетные состояния вплоть до разрыва связей при термоллизе и растворении [9, 10], могут быть локализованы и выделены путем последовательных операций отделения сольватных слоев; пример – промышленные бутановые смолы бензиновых деасфальтизаторов – концентратов молекул, легко превращаемых в свободные радикалы [48]. Как уже указывалось, вещества с переменным парамагнетизмом, относительно легко выделяемые из нефтяных систем, – наиболее яркий пример *таких веществ*. Следовательно, можно считать вскрытой природу смол. При этом, поскольку энергии перехода молекул в возбужденные состояния различаются в значительной мере, состав смол зависит от условий выделения.

Что же касается нефтяных смол, то обычно это соединения с гетероатомами и (или) ароматизированные, которые в области комнатных температур в растворителях из спин-поляризованных молекул (сами будучи спин-поляризованными) обратимо переходят в триплетное состояние и рекомбинируют.

6.3. Модели сложных структурных единиц и сложных структур,

экспериментальные и практические варианты их построения

6.3.1. Альтернатива пачечной модели

В третьей главе установлено, что модель *plate to plate* имеет смысл только для тех объектов, которые были подвергнуты значительной термообработке (например, для прокаленных коксов). В сырых же нефтях и других НДС, не подвергавшихся высокотемпературной прокатке, центрально-сферическая модель ассоциативной комбинации НДС типа *opion skin* по всем признакам наиболее адекватна.

Если бы удалось разбить всю исследуемую молекулярную систему ассоциативных комбинаций на атомы, сорта которых распределены по сольватным оболочкам, то можно было бы построить гистограмму распределения и пользоваться ею для создания моделей ассоциативных комбинаций. Одна из таких попыток описана ниже. Базой для нее послужили следующие обстоятельства:

- нефть и нефтепродукты ведут себя при повышении температуры и, при растворении таким же образом, как неорганические соли в расплавах и водных растворах, с той разницей, что в первых наблюдаются гомолитическая диссоциация и возбуждение молекул в триплетное состояние с образованием радикалов, а во вторых – электролитическая диссоциация с образованием ионов;

- образование и рекомбинация радикалов в неводных растворах типа нефтей и нефтепродуктов связана с вариацией обменных процессов, и уровни обменных корреляций играют в этих системах гораздо большую роль, нежели в электролитах, где процессы диссоциации связаны с вариацией количества свободных зарядов и основную роль играют зарядовые корреляции;
- с большой степенью вероятности в нефтяных дисперсных системах при определенных температурах образуются ассоциативные комбинации, содержащие ванадий и неустойчивые при других температурах. Температура их устойчивости зависит от состава и структуры системы;
- образование указанных ассоциативных комбинаций зависит, по-видимому, от наличия в нефтяной дисперсной системе высокоспиновых металлических комплексов, так как в очищенных от металлов нефтепродуктах образование ассоциативных комбинаций (широкая линия ЭПР) не наблюдается.

Естественно, центрально-сферическая модель ССЕ по аналогии с электролитическими коллоидными образованиями с кратными зарядовыми слоями должна иметь силовой центр и периферийные сольватные слои. Видимо, существование ионных атмосфер в электролитах не может служить основанием для такого же предположения в гомолитах, поскольку поле для движения спинов в них отсутствует. Тем не менее сама центрально-симметричная структурная модель с силовым центром оправдывает себя через компенсацию центрального неспаренного спина окружением спин-поляризованных молекул. Мало того, жесткое разделение фаз в микромасштабах (жидкость – газ, твердое тело – жидкость), в каждой из которых длина свободного пробега молекул различается на порядки, а функции потенциалов парных взаимодействий – всего лишь в несколько раз, оправдывает такой подход. Однако условие нежесткого разделения фаз (газ – газ, жидкость – жидкость, твердое тело – твердое тело) осложняет картину и заставляет учитывать следующие обстоятельства. Во-первых, распределение молекул по кинетическим энергиям в таких средах не является широким, и большие различия могут наблюдаться у малого количества молекул только на противоположных крыльях распределения. Молекулам с малыми массами соответствуют большие скорости движения, большие же молекулы гораздо менее подвижны. Во-вторых, потенциалы парных взаимодействий молекул, хотя и могут различаться значительно (для сравнения: ван-дер-ваальсовы взаимодействия – около 5 ккал/моль и обменные – до 200 ккал/связь или до нескольких тысяч килокалорий на моль в идеализированном случае многоцентровой связи), но на практике в жидких объектах, содержащих парамагнитные и диамагнитные молекулы, различаются всего лишь в несколько раз (30–50 ккал/моль [16, 17]).

Известно [41], что на границах раздела фаз, там, где силы поверхностного натяжения меняются скачком, достигаются критические условия состояния вещества, а коэффициент диффузии между фазами равен нулю. Поэтому микрофазовое состояние систем с жестким разделением

фаз имеет очень прочную, резко очерченную конструкцию, в которой практически отсутствует межфазовая диффузия. В системах с жестким разделением фаз энергетические параметры молекул фаз (кинетические и потенциальные) близки и, как следствие, межфазовые компоненты глубоко проникают в обе фазы от линии их раздела (ядро – сольватная оболочка, сольватная оболочка – дисперсионная среда). В такой конструкции принципиально не может существовать устойчивый прочный слой между фазами, как в системе с жестким разделением фаз. Спектры ПМР нефтяных дисперсных систем подтверждают эту точку зрения (неявно она подтверждается и результатами работ [42, 43]).

Ранее было показано, что спектры ПМР свободных радикалов ввиду контактного электронно-ядерного взаимодействия, делокализации электрона по всей молекуле и коротких времен релаксации ядерных спинов либо ненаблюдаемы в обычных условиях, либо имеют очень широкий сигнал, регистрируемый только при больших концентрациях радикалов (видимо, в димерном состоянии [44–46]) или на большом удалении (десятки тысяч миллионных долей) от рабочей частоты прибора. Диамагнитные молекулы, ассоциированные на свободных радикалах вследствие взаимодействий, обратно пропорциональных кубу расстояний [47, 48], также не могут давать заметного сигнала, который должен иметь широкую линию. На уровне такого широкого фонового сигнала выписывается более или менее разрешенный спектр дисперсионной среды.

Из сравнения данных элементного состава с возможным количеством магнитных ядер у парамагнитных частиц, количеством магнитных ядер дисперсионной среды и магнитных ядер, ответственных за широкую фоновую линию, следует существование ассоциативных комбинаций с трехслойной структурой, а возможно, и таких, которые могут быть моделированы сетчатой структурой (рис. 6.3.1). Доли слоев можно представить гистограммой [50] или моделью усредненной ассоциативной структуры по полученным с применением эталонов количественным данным спектра ПМР:

1) спектра молекул среды (основной разрешенный спектр ПМР, количество протонов в котором может быть определено эталоном);

2) спектра молекул промежуточного слоя между дисперсионной средой и ассоциативными комбинациями (фон под спектром молекул среды);

3) спектра “отсутствующих” свободных радикалов и сетки (сольватной оболочки).

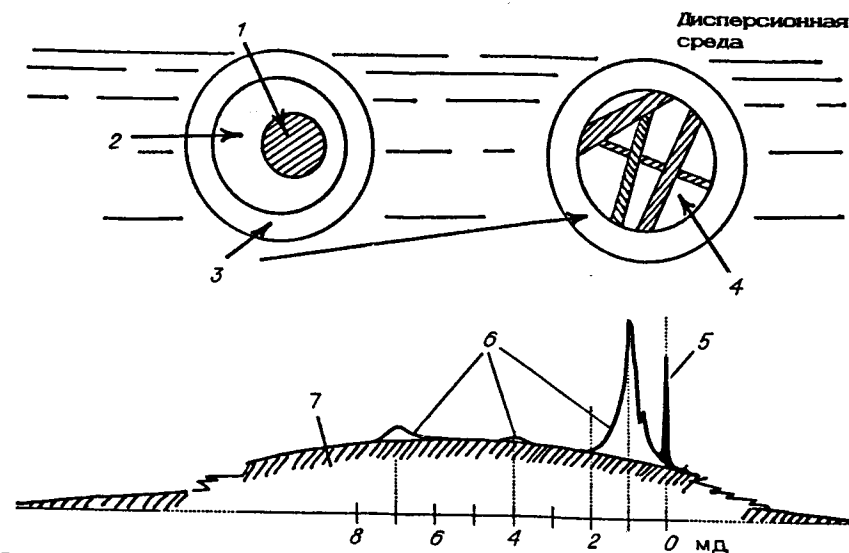


Рис. 6.3.1. Схемы строения ассоциативных комбинаций и элементы спектра ПМР нефтяной дисперсионной системы.

1 – ядро ассоциативной комбинации (радикалы и другие парамагнитные молекулы); 2 – сольватная оболочка; 3 – промежуточный слой между сольватной оболочкой ассоциативной комбинации и дисперсионной средой; 4 – ядро ассоциативной комбинации вместе с сольватной оболочкой в виде сетчатой структуры; 5 – внешний эталон (полметилсилоксан); 6 – спектр I (диамагнитных молекул дисперсионной среды); 7 – спектр II (фон) диамагнитных молекул промежуточного слоя.

Протоны парамагнитного ядра и сольватной оболочки ассоциативных комбинаций количественно определяются по данным элементного состава, ЭПР, ПМР. Первые две части гипотетического спектра, фон которого для наглядности значительно увеличен, показаны на рис. 6.3.1. В реальных спектрах фон становится заметным лишь при значительной концентрации парамагнетиков, но определяется не ими, а спин-поляризованными диамагнитными молекулами, “прилипшими” к первым и лишенными возможности свободно вращаться в системе. Поэтому спектр отражает вязкостное состояние вещества, долю свободно вращающихся молекул, влияние соотношения потенциальных и кинетических параметров системы.

Перераспределение веществ в микрофазовых ассоциативных комбинациях особенно заметно при применении растворителей. Нами обнаружено, что добавляемый растворитель вызывает гомолиз за счет кинетической энергии молекул растворителя и потенциалов парного взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества. Это, в свою очередь, приводит к перераспределению количества измеряемых парамагнитных молекул в смеси. Экспериментально можно наблюдать, что при введении в раствор асфальтенов в четыреххлористом углероде или сероуглероде эталонного тетраметилсилана пик ПМР последнего не только уширен, но и явно уменьшен по интегральной интенсивности в сравнении с той же операцией на образцах, не содержащих парамагнитных молекул. Вместе с тем увеличивается общая интенсивность фо-

новой линии. Это показатель того, что часть молекул эталона приходит в плотный контакт с молекулами парамагнетиков, в связи с чем уровень потенциалов парных взаимодействий возрастает до "почти контактного", времена релаксации протон - парамагнитная решетка уменьшаются настолько, что спектр ПМР этой части протонов практически не регистрируется.

Таким образом, эталон должен быть обязательно внешним, чтобы не разрушать введением внутреннего эталона хрупкое состояние взаимодействия ассоциативной комбинации со средой.

Вопрос о том, что является наиболее распространенным в строении ассоциативных комбинаций – ядро, окруженное сольватной оболочкой, или ядро, пронизанное диамагнитными молекулами с высоким уровнем взаимодействий R^{-3} с парамагнитными молекулами ядра, окруженного средой, – уже не является столь дискуссионным, потому что наличие сольватной оболочки может быть количественно охарактеризовано данными элементного состава, ЭПР и ЯМР. Кроме того, сетчатая структура по своей модели не отличается от структуры СС, описанной ранее.

По данным элементного состава, спектров ЯМР протонов и ЭПР рассчитано распределение водорода по составным частям ассоциативных комбинаций и дисперсионной среды для различных НДС западно-сибирской нефти (табл.6.3.1). Спектры ЭПР и ПМР сняты в растворах сероуглерода или расплава с внешними эталонами интенсивности [47, 48].

Замечено, что с утяжелением образца и увеличением его парамагнетизма наблюдается все большая разница между общим количеством водорода среды и определяемым из спектра ПМР. Она коррелирует с количеством парамагнитных центров при учете того, что каждая молекула, содержащая неспаренный электрон, локализует в сетчатой структуре ядра ассоциативной комбинации (или, что менее вероятно, в сольватной оболочке вокруг ядра ассоциативной комбинации) достаточно большое количество диамагнитных молекул. Количество последних каждый раз может быть вычислено, а погрешность расчета при прочих равных условиях зависит от молекулярной массы ассоциативной комбинации. Отсюда следует, что молекулярная масса должна определяться не зависимым от структурного состава НДС способом, в котором степень гомолиза соответствовала бы растворению в сероуглероде, а ассоциирование не сказывалось на результатах по элементному составу. По-видимому, наилучший способ анализа распределения по молекулярным массам – масс-спектральный.

6.3.2. Методика определения структурных параметров модели onion skin

Основываясь на теоретическом и экспериментальном материале, изложенном в предыдущих главах и разделах, попытаемся критически оценить некоторые приводимые в литературе параметры для асфальтенов и смол и кратко изложить свое видение.

1. Асфальтены, полученные в виде осадка при воздействии на нефтеподобную систему растворителем из неполярных молекул с насыщенными одинарными связями типа парафиновых углеводородов, могут в зависимости от исходного продукта иметь высокий или низкий парамагнетизм.

2. При высоком парамагнетизме обычно не регистрируется спектр ЯМР, а молекулярные массы, измеряемые с помощью криоскопического метода, высоки.

3. Если по данным рентгеновской дифракции асфальтены содержат много пачечных кристаллитов, то из них удастся выделить карбены и (или) карбоиды, причем остаток после такого выделения уже не содержит пачек.

4. Промежуточные случаи умеренного или низкого парамагнетизма асфальтенов соответствуют большой доле в структуре последних молекул, окружающих (или окутывающих) парамагнитное ядро ассоциата толстым слоем, определяющим основную долю массы асфальтенов. При этом рентгеновская дифракция дает полное отсутствие каких-либо признаков кристаллитов, а криоскопия – низкие молекулярные массы, спектр ЯМР получается весьма интенсивным.

5. Смолы всегда имеют низкий парамагнетизм, обусловленный равновесными гомолитическими процессами. Они являются концентратом тех веществ, которые в ассоциативных комбинациях нефтяных дисперсий сосредотачиваются вокруг парамагнитного ядра. (Асфальтены – концентрат парамагнетиков, смолы – вещества, которые окружают парамагнетики.) Из-за огромного разнообразия молекул смолы могут быть разделены по энергии гомолитических процессов. В сущности, низкая энергия гомолиза или перехода молекулы в триплетное состояние сближает смолистые вещества с асфальтенами: когда первые находятся в парамагнитном состоянии, их можно высадить из системы известными методами. Они перестают быть осадком, если кинетическая энергия молекул растворителя снижается из-за тушения триплетных состояний и рекомбинации. Тогда их состояние становится диамагнитным. Рентгеновские методы никогда не фиксируют в смолах признаков графитоподобной кристалличности, за исключением случаев механического попадания в смолы графитоидных кристаллитов. Собственно, последнее замечание может быть взято за основу определения примесей в смолах. Этими примесями могут быть и высокомолекулярные парафиновые углеводороды.

6. Некорректно характеризовать асфальтены с помощью неэталонированных по интенсивности спектров ЯМР (спектры отражают лишь долю, и иногда очень небольшую, от всего количества асфальтенов) и в терминах пачечных структур, которых в асфальтенах практически нет.

7. Смолы также некорректно описывать в терминах пачечных структур, поскольку в них *полностью* отсутствуют, по данным рентгеновской дифракции, графитоидные образования.

Уместно напомнить, что доля смолисто-асфальтовых веществ в нефтяных системах значительна и в тяжелых нефтях достигает 40 – 50% общей массы. Еще больше их содержится в природных битумах и дру-

гих нефтебитуминозных объектах. Значение смолисто-асфальтовых веществ как источника энергии и потенциального химического сырья с каждым годом возрастает, но возможность их использования в этом качестве ограничивается отсутствием знаний об их природе. Следует еще раз подчеркнуть, что мнение о пачечно-блочном строении асфальтенов широко распространено. Применение метода рентгеновской дифракции доказывает, что в асфальтенах содержится не более 5% пачечных образований, да и то вопрос – относятся ли указанные образования к карбенам-карбондам или к собственно асфальтенам – никогда никем не затрагивался. В силу этого расчет пачечно-блочной структуры асфальтенов и даже смол(!) с помощью данных метода ЯМР, заведомо неполных, – сплошная цепь недоразумений [49, 50]. Следовательно, правильное определение структуры асфальтосмолистых веществ вообще и смол в частности имеет не только большое теоретическое значение, но и чрезвычайно важно с экономической точки зрения.

В связи с рассмотрением в предыдущих главах и разделах материала по процессам гомолитической диссоциации в НДС становится ясным, что сопоставление результатов, полученных при исследованиях в растворителях и без них, некорректно. Сведения по молекулярным массам НДС как в криоскопии, так и в эбулиоскопии имеют отношение только к тем растворам, в которых они получены, и неприменимы к исходному продукту. Радиоспектральные данные, полученные в растворителях и без них, не могут быть сопоставлены. Это относится к спектральным, термическим, осмометрическим и другим данным.

Выход из создавшегося положения – строгое количественное эталонирование измерений. Кроме того, имеется ряд методических особенностей (см. гл. 3), позволяющих оценивать изменение структуры ассоциативных комбинаций нефтяных систем в процессах (нагрев, растворение и др.), в которых нефтяная дисперсная система вообще и ассоциативная комбинация в частности нестабильны из-за синглет-триплетных переходов и гомолитических процессов.

Как показано в предыдущих разделах, структура НДС типа onion skin рассматривается как центрально-сферическая. В центре ассоциата располагается одна или несколько парамагнитных молекул. Центр окружен слоем молекул, которые при небольших воздействиях возбуждаются в триплетное состояние. Это π -сопряженные и гетероатомные молекулы, индекс свободной валентности которых достигает существенных значений, а распределение электронной плотности соответствует минимально полярным молекулам. Следующие слои молекул все в меньшей степени обладают этим свойством, т.е. для их возбуждения в триплетное состояние необходима все большая энергия. И, наконец, периферийные слои могут быть отнесены как к дисперсионной среде, так и к дисперсной фазе.

Итак, ассоциативная комбинация НДС (АК НДС) может быть представлена в виде структуры [48], включающей:

1) ядро, состоящее из парамагнитных молекул, наиболее энергично взаимодействующих, но не рекомбинировавших ввиду стерических затруднений;

2) оболочку, содержащую молекулы, которые при малейших энергетических воздействиях переходят в триплетное бирадикальное состояние или диссоциируют на радикалы;

3) ряд следующих оболочек, состоящих из молекул, энергия взаимодействия которых уменьшается от ядра к периферии;

4) среду, в которой ассоциативные комбинации перемещаются, подвергаясь разрушению и восстановлению при воздействии молекул и частиц с соответствующей кинетической энергией.

Оболочка, контактирующая со средой, промежуточна и может отдельно не рассматриваться, поскольку не ясны методические особенности ее наблюдения. Для других деталей ассоциативной комбинации с помощью ПМР и данных элементного состава может быть рассчитано распределение протонов.

На рис. 6.3.2 приведены распределение протонов и соответствующий этому спектр ЯМР НДС, содержащей ощутимое количество парамагнитных частиц. Если обозначить концентрацию водорода по данным анализа элементного состава через K_n , в фоне спектра ЯМР протонов – K_ϕ , в разрешенной части спектра ЯМР протонов – K_c и, наконец, в парамагнитном ядре системы – K_π , то справедливо уравнение баланса

$$K_n = K_c + K_\phi + K_\pi.$$

Из соотношения легко определить неизвестный параметр – концентрацию водорода в центральных ядрах дисперсных частиц НДС – и далее рассчитать долю водорода, приходящегося на неспаренный элек-

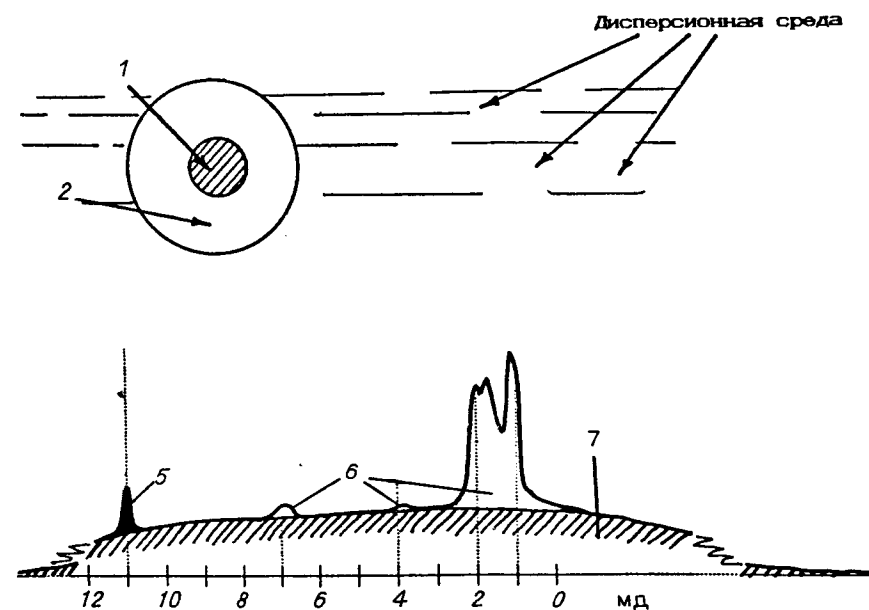


Рис. 6.3.2. Схема строения ассоциативных комбинаций (дисперсных частиц) в НДС, распределения вещества в их деталях и элементы спектра ПМР НДС. Условные обозначения см. на рис. 6.3.1.

Таблица 6.3.1
Распределение водорода по элементам структуры нефтяной дисперсной системы по данным элементного состава, ЭПР и ЯМР, мас. %

Температура, К	Концентрация НДС в сероуглероде, мас. %	Данные ЭПР, ЯМР протонов и элементного состава, приведено к % водорода в НДС				Содержание водорода в НДС по данным элементного состава, мас. %	Суммарный парамагнетизм, 10 ¹⁸ спл/г	Гранульный слой ассоциативной комбинации, мас. % (приведено к 100% по спектрам ЯМР)		
		Ядро	Сольватная оболочка	Промежуточный слой	Дисперсионная среда			Фон	Ароматические кольца	Заместители протонов кольца
РАСТВОРЫ В СЕРОУГЛЕРОДЕ:										
Асфальтиты										
293	2,47	0,17	1,28	0,02	6,83	8,3	8,5	0,3	16,2	83,5
293	6,91	0,18	1,66	0,08	6,38	9,0	1,2		16,3	82,5
293	27,14	0,2	2,75	0,38	4,97	10,0	6,9		14,2	78,9
293	34,54	0,24	2,79	0,74	4,53	12,0	13,5		11,4	75,1
Бутановые смолы										
293	2,39	0,016	0	0,05	9,47	9,54	1,1	0,49	11,48	88,03
293	34,62	0,043	1,93	0,27	7,30	3,0	4,43	9,85		85,72
Остаток >813 К										
293	4,47	0,029	0,05	0,05	10,22	10,35	2,0	0,48	8,21	91,31
Бутановый деасфальтат										
293	62,5	0,0017	0,29	0,03	10,90	11,22	0,12	0,26	5,76	93,98
Фракция 623—813 К										
293	11,7	0,00016	0	0,04	12,2	12,24	0,02	0,3	5,75	93,95
РАСПЛАВЫ:										
Остаток >813 К										
313	100	0,104	8,73	1,45	0,066	10,35	7,3	90,79		9,21*
333	100	0,085	7,95	1,88	0,435		6,02	78,26		21,73*
353	100	0,103	6,83	2,61	0,807		7,24	74,3		25,7*
373	100	0,122	5,66	2,41	2,158		8,52	48,56		51,43*
393	100	0,113	5,47	2,7	2,067		7,95	55,3	0,59	44,11
413	100	0,102	5,31	2,12	2,818		7,21	42,08	1,41	56,51
433	100	0,11	6,52	0,94	2,78		7,74	24,39	2,87	72,74
453	100	0,124	6,35	0,93	2,946		8,7	23,22	3,04	73,74
473	100	0,129	5,44	1,05	3,731		9,06	21,48	3,17	75,35

* Диффузный пик.

трон, т.е. оценить условную плотность ядра НДС. Подобные оценки можно получить и для слоя, окружающего ядро, а плотность рассчитать, если привлечь дополнительные данные. К ним могут быть отнесены результаты применения ядерно-магнито-резонансных методик для серы, азота, кислорода и ¹³С, использование которых при методически корректном количественном эталонировании значительно расширило бы информацию о структуре средних ассоциативных комбинаций НДС. (Однако методические трудности количественного эталонирования пока выглядят непреодолимыми.)

Такого типа данные могут не только предоставить дополнительную информацию по структуре НДС, но и играть решающую роль в оценке динамики превращения НДС в процессах. Если иметь динамику изменения брутто-формулы по слоям ассоциативных комбинаций НДС, то можно получить полное представление о слабых химических процессах в системе и предсказать динамику преобразования ее свойств. Некоторые из этих данных приведены в табл. 6.3.1, где показаны плавные изменения свойств ассоциатов в процессах растворения и разогрева НДС, а также резкое перераспределение количества вещества в сольватных оболочках и дисперсионной среде в моменты, связанные с изменением агрегатного состояния вещества. На основе подобной информации возможно получение термодинамических характеристик процессов, которые в дальнейшем могут стать исходными предпосылками для создания моделей.

6.3.3. Возможность моделирования реальных ассоциативных комбинаций нефтяных дисперсных систем

Реальными источниками моделей ассоциативных комбинаций НДС и моделей процессов растворения являются квантово-механические неэмпирические расчеты, позволяющие оценить потенциальные и кинетические энергии молекул, а также индексы реакционной способности.

В предыдущих разделах мы рассматривали энергетические схемы моделей ССЕ и СС, а также согласие экспериментальных результатов с указанными схемами. Если перейти к подобным построениям с кратными зарядовыми слоями в схемах моделей ассоциативных комбинаций электролитов, то можно заметить следующее обстоятельство.

Для электролитов существует ряд законов, аналогия которых для гомолитов либо не имеет смысла, либо неуместна. Прежде всего это имеет отношение к закону Фарадея (к законам электронного и ионного токов и масс-зарядовым эквивалентам). Аналогичного закона для спиновых “зарядов” (если уместно так назвать свободный радикал с неспаренным электроном) не существует. Кроме того, не существует и средств измерительной техники для определения количественных параметров, тождественных ампер- и вольтметрам, с помощью которых можно было бы измерять “спиновые” токи.

Изложенное имеет отношение и к таким аналогиям, как зарядовый дипольный момент (аналог – “спиновый дипольный момент”), диэлектрическая проницаемость (аналог – “спиновая проницаемость”), харак-

теристики потерь на различных частотах (спиновый аналог добротности и тангенса угла диэлектрических потерь) и т.д.

В противовес существованию таких “конгруэнтностей” можно сразу констатировать, что в настоящее время ничего неизвестно относительно “спинового” тока. Однако наличие силы определяет существование момента, поэтому величины типа спинового момента и спиновой проницаемости должны принципиально иметь место, хотя физическая теория не знает таких терминов. С другой стороны, причина теоретических и экспериментальных трудностей в определении дипольных моментов через диэлектрические проницаемости, как становится ясным при учете спиновых взаимодействий, состоит в том, что диэлектрическая проницаемость есть электрическая константа, отражающая только зарядовые свойства среды, и способы ее измерения фиксируют лишь изменение емкости конденсатора при перенесении электрических пластин в другую среду. Что касается дипольного момента, то он имеет массовую, зарядовую, магнитную и спиновую части, и каждая из них требует поправок, хотя речь идет о чисто электрическом моменте.

Таким образом, дипольные моменты не могут служить основанием для попыток построения моделей ассоциативных комбинаций ввиду неопределенности своей величины и внутренней незавершенности самого понятия “дипольный момент”. Естественно, изложенное относится лишь к гомолитам, диэлектрическая проницаемость которых мала, и поправки сводят к нулю правильность данной характеристики для молекул нефтяных систем. У веществ с высокой диэлектрической проницаемостью зарядовая часть момента доминирует, и даже если бы гомолиты можно было отнести к разряду таких веществ, это не помогло бы объяснить их поведение на основе зарядовых свойств (электрофорез, “кислые” и “основные” компоненты нефти).

С появлением первых квантово-механических расчетов их сразу стали использовать для оценок реакционной способности. Исходя из теории активированного комплекса, результаты таких расчетов зачастую весьма точно вписывались в энергетическую картину химических взаимодействий. Наилучшие совпадения получались для альтернантных ароматических углеводородов в силу того, что допущения, принятые интуитивно для расчета таких молекул, как оказалось позднее, имеют глубокую теоретическую подоплеку. Позднее эти индексы перестали употреблять для описания активированного комплекса, поскольку при его образовании происходит полная перестройка системы взаимодействующих молекул. Но для описания процессов, предшествующих образованию активированного комплекса (даже если до него не доходит), эти индексы вполне пригодны и характеризуют преимущество гетеро- или гомеополярности протекания реакций.

Рассмотрим интересные нас индексы реакционной способности. В сущности их два: первый характеризует возможность вступления в электрофильные и нуклеофильные реакции, второй – в свободнорадикальные. Оба индекса приводятся обычно в молекулярных диаграммах одновременно с π -электронной плотностью (параметры Стрейтвизера,

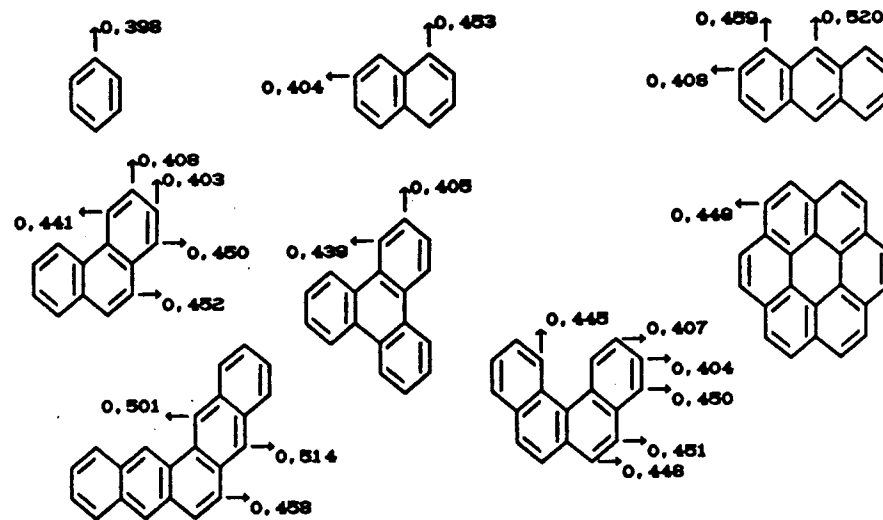


Рис. 6.3.3. Молекулярные диаграммы различных соединений. Цифры на стрелках – индекс свободной валентности.

Коулсона и т.д.), примеры диаграмм различных соединений приведены на рис. 6.3.3.

Вычисление распределения электронной плотности базируется на совокупности коэффициентов, связанных с долей атомных орбиталей в молекулярных. И, естественно, проверкой для молекулярной системы всегда служит сопоставление суммы q_i для каждого атома системы с полным ее зарядом, независимо от того, имеют ли дело с ионом или с нейтральной молекулой:

$$\sum q_i = \sum Q_e$$

Для нейтральной молекулы $\sum Q_e = 0$; $\sum Q_e$ – это полный заряд молекулы (или иона).

Индекс свободной валентности вычисляется через так называемое связевое число каждого атома системы:

$$N_i = \sum P_j$$

где P_j – π -электронная плотность каждого j -го соседа i -го атома. Связевое число может иметь в maximum значение 1,732. Когда его берут за эталон, то разность между ним и связевым числом составляет “индекс свободной валентности” F_i :

$$F_i = N_{\max} - N_i = 1,732 - \sum P_j$$

Как индекс свободной валентности F_i , так и распределение электронной плотности q_i удовлетворяют правилам насыщения. Логический смысл этих величин – способность взаимодействия со свободным радикалом и ионом соответственно. Нулевое значение индекса – отсутствие

такой способности, а единица – возможность компенсации полного спина и полного электронного заряда соответственно.

Таким образом, если отойти от идеологии образования активированного комплекса, предваряющего протекание химических реакций (имеется в виду, что соотношение кинетической и потенциальной энергий в среднем удовлетворяет теореме вириала, и потенциал парного взаимодействия между некоторыми молекулами, образующими ассоциативную комбинацию, больше, чем их кинетическая энергия), то должно соблюдаться условие, при котором половина суммарного индекса свободной валентности молекулы задействована на образование межмолекулярной связи с центральным радикалом.

Во внимание должна приниматься именно половина полного индекса $\sum F_i$, потому что функция π -орбитали имеет на ядре узловую точку и при переходе через нее меняет знак; распределение спиновой плотности в сумме должно составлять нуль, если частица не является радикалом (аналогия – полный заряд нейтральной молекулы равен нулю). Сама же молекула, если у нее $\sum F_i \neq 0$, спин-поляризована, и хотя подобная информация не позволяет оценить спиновый дипольный момент количественно, она четко характеризует его наличие или отсутствие. Естественно, это требует нормировки F_i . Указанная характеристика может быть использована и для построения кратных спин-поляризованных слоев, поскольку антипараллельные спиновые плотности “смотрят” в противоположные стороны.

Отметим, что как электронная, так и спиновая плотности на атомах молекулярной системы отражают степень зарядовой и обменной корреляции. Избыток зарядовой и спиновой плотностей создается несогласованным (вернее, не совсем согласованным) движением электронов в орбиталях. Когда движение полностью согласованно, соответствующий индекс равен нулю, а корреляция – единице. И наоборот, полная несогласованность соответствует нулевой корреляции и состояниям радикала или иона.

Еще одна особенность имеет глубокий смысл для молекулярных систем. В подавляющем большинстве случаев, если для атомов системы значения F_i существенны, то значения q_i близки к нулю и наоборот. В этом плане “обмануть” природу довольно трудно, что на практике проявляется в плохой растворимости углеводов в воде (и наоборот) либо прямо и точно согласуется с квантово-механическими структурными особенностями распределения частиц Ферми, Бозе и Паули.

Не рискуя строить конкретные модели (в настоящее время это предмет напряженной работы авторов), приведем на рис. 6.3.4 схемы моделей ассоциативных комбинаций для электролитов и гомолитов. Необходимо учитывать, что в схемах длина окружности внутренней и периферийной частей сольватных оболочек представляет собой площадь шаровой поверхности и ее часть, занимаемую соответствующей поляризованной молекулой. Особенность взаимодействия заключается в том, что сумма прилегающей поверхности сольватированных молекул должна с некоторым недостатком (для “зазоров” между молекулами сольватного слоя) составлять площадь шаровой поверхности, а в цен-

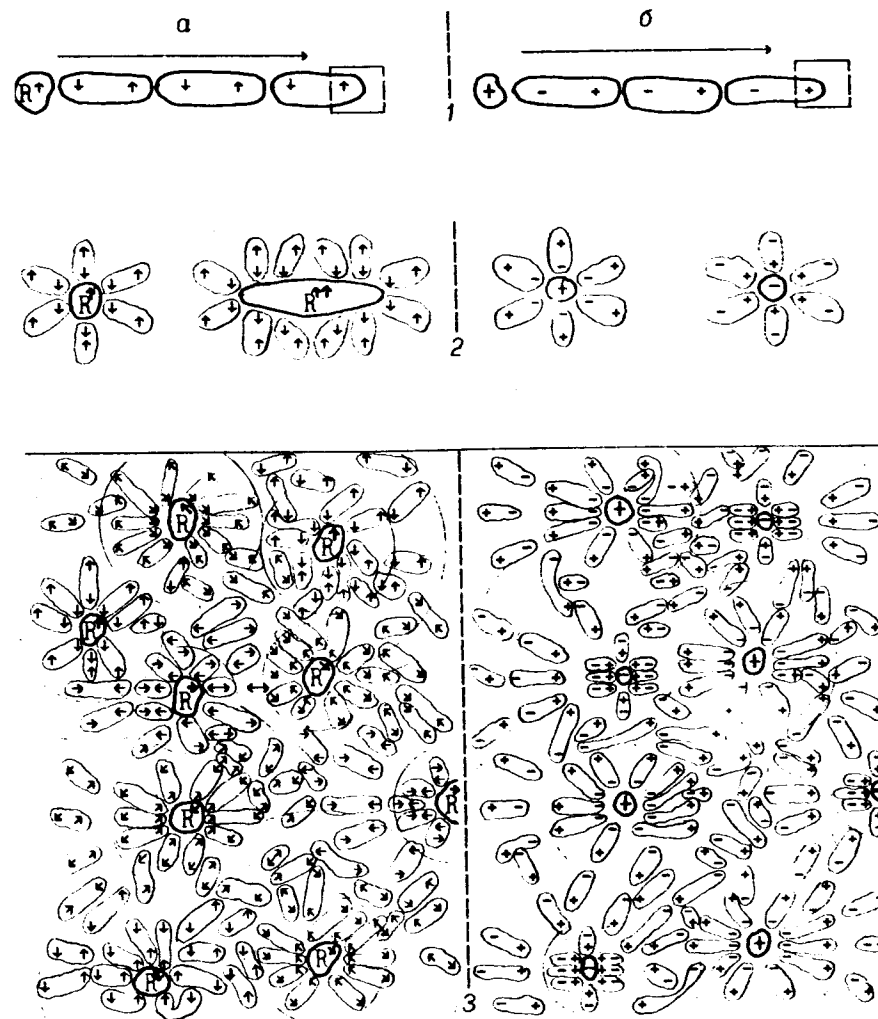


Рис. 6.3.4. Спиновая (а) и зарядовая (б) модели взаимодействий молекулярных систем. 1 – передача взаимодействия; 2 – ассоциативные комбинации; 3 – фрагменты молекулярных систем.

тре такого шара статистически будет располагаться неспаренный электрон:

$$\sum_{i=1}^n S_{sol_i} = 4\pi R^2,$$

где S_{sol_i} – площадь поверхности части i -й молекулы сольватного слоя; R – радиус шара, определяющего границу слоя; n – число молекул. Можно добавить, что молекулы в условиях притяжения будут занимать наибольшую возможную долю поверхности, а в условиях отталкивания –

наименьшую, т.е. в первом случае полностью прилежать к ядру ассоциата, а во втором – располагаться “торчком”:

$$n = 4\pi R^2 / \sum_{i=1}^n S_{\text{sol}_i}$$

Полусумма индексов F_i сольватированных молекул должна быть равной единице: $nF_i/2 = 1$. Отметим, что вопросы нормировки индексов пока еще не решены, и способы преодоления этой трудности могут быть различными.

Путь построения модели будет преодолен, если установить тип молекул сольватного слоя спектральными методами, определить квантово-механическим путем их F_i , затем, пользуясь последним соотношением, найти n и, наконец, перейти к расчету разумных значений R [51, 52].

Из формулы потенциалов парных взаимодействий (2.2.1) можно оценить значение потенциала, а применяя теорему вириала, сопоставить его с кинетической энергией молекул раствора. Если при этом кинетическая энергия окажется избыточной, необходимо построить модель с учетом индивидуального движения и вращения радикала (бирадикала), если недостаточной, то достроить в модели второй сольватный слой и снова проделать серию проверок. Система ассоциативных комбинаций будет устойчивой при небольшом избытке потенциальной энергии.

Построение модели даст возможность теоретически предсказать поведение нефтяных дисперсных систем при перегонке и в условиях деасфальтизации, оценить устойчивость битумных систем, работоспособность ингибирующих, стабилизирующих, промотирующих, детонирующих, антидетонирующих, депрессорных добавок, временные и температурные параметры течения гомолитических процессов, сохранность топлив и нефтей в резервуарах, седиментационные условия для асфальтенов, кондиционность сырьевых систем для производства битумов, коксов и т.д.

Отметим в заключение, что энергетические, пространственные (размеры молекул, расстояния в них между атомами) и индексные параметры молекул, полученные как результаты квантово-механических расчетов (и сопоставленные с экспериментами) позволят иметь хорошую рабочую модель ассоциативных комбинаций для предсказаний свойств НДС и их товарных качеств.

Представленные результаты являются источником нового импульса исследованиям в области теории жидкости для общего рассмотрения гомолитов и гетеролитов с единых позиций, что на сегодняшний день полностью отсутствует в науке о коллоидах в частности и в физической химии вообще.

Список литературы

1. Залускаев Л.П. Обменные взаимодействия в органической химии. – Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1974. – 387 с.
2. Залускаев Л.П. Гомолизация органических молекул. – Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1968. – 224 с.
3. Химический энциклопедический словарь. Обменное взаимодействие. – М.: Сов. энцикл., 1983. – С. 396.
4. Родников Б.Н. Автоколебательная квантовая механика. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1976. – 408 с.
5. Эмануэль М.Н., Кузьмин М.Г. Экспериментальные методы химической кинетики. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – С. 120.
6. Gomberg M. Ueber die Darstellung des Triphenyl-chlor-metanes // Ber. Dt. chem. Ges. – 1900. – Bd. 3. – S. 3144-3149; Triphenyl methyl, ein Fall von dreiwertigem Kohlenstoff. – S. 3150-3163.
7. Железко Е.П., Печенкин Б.Г. О кинетике образования и рекомбинации свободных радикалов в битумах // Тр. СоюздорНИИ. – Балашиха, Мос. обл., 1970. – Вып. 46. – С. 137-142.
8. Посадов И.А., Хусидман К.Б., Поконова Ю.В., Гитлин И.Г. Исследование структуры нефтяных асфальтенов методом ЭПР // Исследование в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых. – Л.: Изд-во технол. ин-та, 1975. – Вып. 2. – С. 9-12.
9. Туманин Б.П., Артемьев В.Ю. О применении метода ЭПР для исследования нефтяных дисперсных систем // Изв. вузов. Нефть и газ. – 1983. – № 2. – С. 37-38.
10. Туманин Б.П., Артемьев В.Ю. Влияние растворителей на парамагнитные свойства асфальтенов // Нефтехимия. – 1982. – Т. 25, № 5. – С. 715-718.
11. Сюняев З.И. Физико-химическая механика нефтей и основы интенсификации процессов их переработки: Учеб. пос. – М.: МИНХ и ГП им. И.М. Губкина, 1979. – 93 с.
12. Сюняев З.И., Сюняев Р.З., Сафиева Р.З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. – 226 с.
13. Сюняев З.И. Физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем: Учеб. пос. – М.: МИНХ и ГП им. И.М. Губкина, 1982. – 89 с.
14. Сюняев З.И. Прикладная физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем: Учеб. пос. – М.: МИНХ и ГП им. И.М. Губкина, 1982. – С. 98.
15. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н., Челноков Ю.В. и др. О роли свободных радикалов и других парамагнитных молекул в образовании нефтяных дисперсных систем // Тез. докл. совещ. по высокомолекулярным соединениям нефти. – Томск: ИХН СО АН СССР, 1985. – С. 99-100.
16. Shidata K., Kakiyama H., Sanada J., Sohma J. ESR determination of growing rafen of the mesophase embryo in petroleum residue // Fuel. – 1978. – Vol. 57. – P. 572-574.
17. Shidata K., Kakiyama H., Sanada J., Sohma J. ESR study of aggregated state in petroleum residue at high temperature // Ibid. – P. 651-653.
18. Yen T.F., Erdmann J.C., Saraceno A.J. Investigation of the Nature of Free Radicals in Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Electron Spin Resonance // Annal. Chem. – 1962. – Vol. 34, N 6. – P. 694-700.
19. Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. – Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1981. – С. 264.
20. Бучаченко А.Л. Комплексы радикалов и молекулярного кислорода с органическими молекулами. – М.: Наука, 1984. – 158 с.
21. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. Расчет энтропии образования свободных радикалов и энергий диссоциации химических связей по методу групповых вкладов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1984. – № 6. – С. 1335-1339.
22. Симонин Б.Я., Шейхет И.И. Квантово-химическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. – М.: Химия, 1989.
23. Веденев В.И., Гураич Л.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 342 с.
24. Губанов В.А., Лихтенштейн А.И., Постников А.В. Магнетизм и химическая связь в кристаллах. – М.: Наука, 1984. – 158 с.

25. Пармон В.Н., Кокорин А.И., Жидомиров Г.М. Стабильные бирадикалы. – М.: Наука, 1980. – 240 с.
26. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1978. – 278 с.
27. Райхардт Х. Растворители в органической химии. – Л.: Химия, 1973. – 150 с.
28. Fainberg A.H., Winstein S. Correlation of solvolysis Rates. V d-Phenylethyl Chloride // J. Am. Chem. Soc. – 1957. – Vol. 79, N 7. – P. 1597.
29. Fainberg A.H., Winstein S. Correlation of solvolysis Rates. 3t-Butyl Chloride in a Wide Range of Solvent Mixtures // Ibid. – 1956. – Vol. 78, N 11. – P. 2770.
30. Kosower E.M. The Effect of Solvent on Spectra. I. A New Empirical Measure of Solvent Polarity Z-Values // Ibid. – 1958. – Vol. 80, N 13. – P. 3253-3260.
31. Berson Y.A., Hamlet Z., Mueller W.A. The Correlation of Solvent Effects of the Stereoselectivities of Diels-Alder Reactions by Means of Linear Free Energy Relationships. A New Empirical Measure of Solvent polarity // Ibid. – 1962. – Vol. 84, N 2. – P. 297.
32. Kosower E.M., Mohammad M. The Solvent Effect on an Electron-Transfer Reaction of Piridinyl Radicals // Ibid. – 1968. – Vol. 90, N 12. – P. 3271-3272.
33. Dimroth K., Reichardt C., Siepmann T., Bohlmann F. Über Piridinum-N-phenol-betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln // Justus Liebig Ann. Chem. – 1963. – Vol. 661. – S. 1-37.
34. Reichardt C. Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität als lineare "Freie Enthalpie" - Beziehungen // Angew. Chem. – 1979. – Vol. 91, N 1. – P. 119.
35. Dimroth K., Reichardt C., Bohlmann F. Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität // Annalen d. Chem. – 1963. – N 1. – S. 11.
36. Kamlet M.J., Hoffsommer J.C., Adolof H.H. Steric enhancement of resonance. I. Absorption spectra of the alkyltrinitrobenzenes // J. Am Chem. Soc. – 1962. – Vol. 84, N 20. – P. 3925-3928.
37. Kamlet M.J., Taft R.W. Linear solvation energy relationships. Pt. 1. Solvent polarity-polarizability effects on infrared spectra // J.C.S. Perkin. Trans. – 1979. – Pt. 2-3. – P. 337-341.
38. Kamlet M.J., Carr P.W., Taft R.W., Abraham M.H. Linear solvation energy relationships. 13. Relationships between the Hilderbrand solubility parameter, and the solvatochromic parameter // J. Amer. Chem. Soc., 1981. – Vol. 103, N 20. – P. 6062-6066.
39. Лузанов А.В. Метод операторной редукции и его применение в теории электронных оболочек возбужденных молекул и радикалов: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – М.: НИФХИ, 1984. – 350 с.
40. Унгер Ф.Г., Красногорская Н.Н., Андреева Л.Н. Роль парамагнитных молекул в межмолекулярных взаимодействиях нефтяных дисперсных систем. – Томск, 1987. – 46 с. – (Препр. / АН СССР, Сиб. отд-ние. Ин-т химии нефти; № 11).
41. Габуда С.П. Связанная вода. Факты и гипотезы. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1982. – С. 158.
42. Уотерс У. Химия свободных радикалов. – М.: Изд-во иностр. лит., 1948. – 320 с.
43. Уоллинг Ч. Свободные радикалы. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960. – 531 с.
44. Нонхибел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. – М.: Мир, 1977. – 606 с.
45. Унгер Ф.Г. Масс- и радиоспектральное исследование группового состава и надмолекулярной структуры нефтей и нефтепродуктов: Дис. ... д-ра хим. наук. – М.: ВНИИНП, 1984. – 433 с.
46. Унгер Ф.Г., Варфоломеев Д.Ф., Андреева Л.Н., Гордеев В.Н. Применение метода ЭПР к анализу парамагнетизма в нефтях и нефтепродуктах // Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. – М.: Наука, 1985. – С. 181-197.
47. Унгер Ф.Г. Роль парамагнетизма в образовании структуры нефтей и нефтяных остатков // Исследование состава и структуры тяжелых нефтепродуктов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. – С. 151-167.
48. Unger F.G., Andrejeva L.N. Grundlegende Aspekte der Chemie der Erdoele. Natur der Harze und Asphaltene // Erdoel und Kohle Erdgas Petrochemie. – 1994. – N 1. – S. 18-23.
49. Посадов И.А., Попов О.Г., Розенгаль Д.А. Интегральный структурный анализ высокомолекулярных соединений нефти. Система алгоритмов расчета структурных параметров при интегральном структурном анализе высокомолекулярных соединений нефти // Нефтехимия. – 1984. – Т. 24, № 4. – С. 300-318.
50. Камышов В.Ф., Большаков Г.Ф. Особенности применения новой расчетной схемы структурно-группового анализа компонентов нефти // Там же. – 1984. – Т. 24, № 4. – С. 460-468.
51. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н., Мартынова В.А. Некоторые теоретические аспекты природы органических вяжущих веществ. 1. Природа коллоидной структуры битумных систем // Изв. вузов. Строительство. – 1994. – № 12. – С. 57-59.
52. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н., Александрова С.Я. Некоторые теоретические аспекты природы органических вяжущих веществ. 2. Диссоциация и процессы образования ассоциативных комбинаций // Там же. – 1995. – № 3. – С. 48-52.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Авторы уверены, что представили достаточно убедительные доказательства важной роли взаимодействий растворителя с ассоциативными комбинациями, для которых в нефтяных дисперсных системах утвердилось название сложных структурных единиц (ССЕ), сложных структур (СС), асфальтенов и смол, а также неоспоримые свидетельства парамагнитной природы этих веществ и процессов их преобразования.

Несомненно, во-первых, что возбуждение молекул и(или) гомолитическая диссоциация представляют собой реально идентифицируемые с помощью приборов для физических исследований процессы, во-вторых, что они не могут не происходить в соответствии с теоретическими (квантово-механическими) законами, и, в-третьих, что они действительно происходят при введении растворителя в нефтяную дисперсную систему и (или) при ее нагревании. Поэтому справедливо утверждение, что исследование взаимодействия молекул вводимого растворителя с молекулами ассоциативных комбинаций в различных условиях может иметь ключевое значение для технологии преобразования нефтяного сырья в недалеком будущем.

Ввиду важности таких результатов для химии растворов, в частности нефтей, сформулируем основные фундаментальные положения химии нефтеподобных систем, включая любые растворы неводного типа и некоторые водные малополярные растворы.

1. Асфальтены (как некий порошок) не содержатся в качестве компонентов в нефтяных (нефтеподобных) системах, а образуются в процессе воздействия растворителя на систему в виде ассоциативных комбинаций молекул большей, чем раствор, плотности, и отторгаются из системы в осадок.

2. Причиной возникновения и существования асфальтенов являются парамагнитные молекулы, потенциальные энергии взаимодействия которых с молекулами насыщенных углеводородов или некоторых неуглеводородов, состоящих из σ -связанными атомов, положительны (отталкивание).

3. Возможность длительного существования парамагнитных молекул в среде диамагнитных обеспечивается оболочкой, препятствующей рекомбинации радикалов. Образование оболочки происходит на тех же принципах, что и сольватных оболочек в растворах электролитов, но при этом действуют силы квантового (обменного), а не зарядового ха-

рактера. Малоактивные радикалы могут иметь тонкие оболочки либо не иметь их совсем, активные обладают мощными оболочками, причем в ближайшем окружении сосредоточиваются молекулы, энергия взаимодействия которых с парамагнитной молекулой велика, к периферии ассоциативной комбинации энергия убывает. Если плотность ассоциативной комбинации среды, расслоения не происходит, парамагнитная молекула может бесконечно долго существовать в центре ассоциата и не рекомбинировать, несмотря на высокую активность.

4. Диамагнитные молекулы, которые переходят в триплетное состояние или диссоциируют на радикалы при небольших энергетических воздействиях (например, порядка десятка килоджоуль на моль), являются основными составляющими смол. Благодаря кинетической энергии молекул, в смолах всегда присутствует небольшое количество парамагнитных молекул, возникающих и гибнущих в равновесных реакциях гомолиза-рекомбинации. Диапазон энергий перехода в триплетное состояние или диссоциации на радикалы ввиду многообразия молекул может быть достаточно широким, поэтому процесс возникновения асфальтенов (осадков) из смол при воздействии на последние насыщенными растворителями при повышенных температурах может быть интенсивным. Однако высаженные таким способом молекулы осадков после возврата к исходным условиям низкой температуры вновь рекомбинируют, превращаясь в диамагнитные молекулы смол.

5. Смолы – потенциальный источник асфальтенов в силу большой вероятности гомолитических процессов, асфальтены – потенциальный источник смол из-за молекул ближайшего окружения радикалов в ассоциативных комбинациях.

6. Свойства смол и асфальтенов зависят не от атомного состава, а от энергии взаимодействия атомов в молекулах и молекул между собой. Различный элементный состав смол и асфальтенов из различного сырья придает им отдельные специфические свойства, но решающей роли в закономерностях возникновения и существования этих ассоциативных комбинаций не играет.

7. Все свойства смол и асфальтенов хорошо объясняются квантово-механическими принципами гомеопольных взаимодействий и не могут быть объяснены гетеропольными.

8. Свойства асфальтенов и смол распространяются на все виды вязких и жидких гомеопольных систем (нефти, битумы, гомеопольные сланцевые смолы, угольные гидрогенизаты и т.д.) и имеют универсальный характер.

9. Свойства гомолитов и закономерности образования ассоциативных комбинаций в них диктуют некоторые правила применения инструментальной техники, выход за пределы которых может привести к артефактам:

- а) спектральные характеристики (интенсивности пиков спектров, их положение на частотной или угловой оси) должны вычисляться (измеряться) относительно количественных эталонов;
- б) эталоны не должны вводиться внутрь измеряемой жидкой системы по причине изменения свойств последней, и иногда очень

существенного. Для твердых систем подобных изменений не замечено, за исключением концентратов парамагнитных молекул – асфальтенов, парамагнетизм которых переменен;

- в) для спектральной характеристики вещества необходимо пользоваться полным эталонированным спектром. В случае применения частичного спектра даже эталонирование не поможет оценить долю данного параметра в совокупности свойств. Если такой вклад невелик и это не замечено, артефакт неминуем.

10. Парамагнитная природа дисперсий гомолитов, особенности физической химии запрещенных синглет-триплетных и триплет-синглетных переходов (диамагнитных молекул в парамагнитные и обратно) в нефтеподобных системах, а также квантово-механические запреты на заполнение фазовых пространств частицами Бозе, Ферми и Паули дают возможность предсказать определенные типы химических взаимодействий в таких системах:

- а) наличие молекул с высокой степенью спиновой поляризации и неспаренными электронами приводит к амфотерности свойств нефтеподобных систем. Так, соединения, выделяемые на кислых импрегантах, ведут себя аналогично выделенным на основных. При подробном анализе обычно выясняется, что это одни и те же соединения, которые выделяются по маршруту сепарирования высокополярных молекул, ставших таковыми из-за легкости принудительной зарядовой поляризации. Заметим, что потенциал ионизации у них и сродство к электрону невелики;
- б) в нефтеподобных жидких смесях практически отсутствуют молекулы с ярко выраженной зарядовой поляризацией, или ионы электролитической диссоциации. Характер электрофореза и электропроводности таких систем есть следствие полевой зарядовой поляризации различных спин-поляризованных молекул и радикалов. Поэтому как катодная, так и анодная массы качественно и количественно изменяются в зависимости от напряженности электрического поля весьма существенно, вплоть до смены направления осаждения, для чего требуются значительные потенциалы, на порядки большие, чем в случае электролитической диссоциации;
- в) все реакции с нефтеподобными средами имеют гомолитический характер, и проявление гетеролитичности в них диктуется ярко выраженными зарядовыми свойствами специально применяемых реагентов – электролитов. Однако подозрения в ионном механизме зачастую не оправдываются даже для таких систем, как хлорное железо, серная кислота и т.д. Исследование каталитических реакций также должно проводиться при должном внимании к выявленным закономерностям.

11. В качестве направления дальнейших работ необходимо (кроме углубления исследований по перечисленным выше проблемам) обратить особое внимание на построение следующих квантово-механических и физико-химических адекватных моделей:

- а) состояния НДС;
- б) гомолитических процессов и возможности влияния на их протекание полевых воздействий;
- в) термолитических реакций существующих производств;
- г) каталитических реакций существующих и прогнозируемых производств;
- д) механизма действия присадок стабилизации, ингибирования, возгорания, тушения, воспламенения и др.;
- е) возникновения и созревания нефтяных систем;
- ж) соединений НДС, проявляющих свойства радикалов, бирадикалов, спин-поляризованных частиц с высокой и низкой спиновой поляризацией; места этих соединений в НДС.

12. Наиболее важное направление работ, выходящее за рамки нефтехимии, – исследование в области теории жидкостей. Впервые после публикаций С. Аррениуса о триумфе электролитической диссоциации гомолитическая диссоциация встала на параллельный путь и появилась возможность создать единую теорию диссоциации с использованием достижений не только вероятностной квантовой механики, но и ее нетривиальных ветвей в интересах строения вещества, в частности жидких систем произвольного происхождения.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора	5
Предисловие	7
Введение	10
Глава 1	
СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИРОДЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	13
1.1. Развитие представлений о коллоидной структуре НДС	14
1.2. Критические замечания по применению физических и инструментальных методов в исследовании НДС	23
Список литературы	25
Глава 2	
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ПАРАМАГНИТНОЙ ПРИРОДЫ ДИСПЕРСИЙ В СЛОЖНОЙ СМЕСИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ТИПА НЕФТИ	32
2.1. Потенциалы парных взаимодействий радикалов, спин-поляризованных и нейтральных частиц	33
2.2. Диссоциация и процессы образования ассоциативных комбинаций	40
Список литературы	48
Глава 3	
МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ФИЗИЧЕСКИМИ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ	51
3.1. Масс-спектрометрия	-
3.2. Методические особенности исследования парамагнетизма в нефтяных дисперсных системах	55
3.3. Методические особенности ЯМР нефтяных дисперсных систем	62
3.4. Особенности измерения степени кристалличности нефтяных дисперсных систем методом рентгеновской дифракции	69
3.5. Оптические спектральные методы и трудности, связанные с их применением для исследования нефтяных дисперсных систем	80
3.6. Объекты исследования. Нагрев и растворение образца – влияние на результаты	85
Список литературы	90
Глава 4	
ПРИРОДА АСФАЛЬТЕНОВ	94
4.1. Парамагнетизм и асфальтены	-
4.2. Асфальтены и парамагнетизм	99
Список литературы	111
Глава 5	
ОБРАТИМАЯ ГОМОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. ПРИРОДА СМОЛ	113
5.1. Выделение и исследование соединений, обладающих низкими энергиями обратимых синглет-триплетных переходов	115

5.2. Вещества с переменным парамагнетизмом – нефтяные моно-, би- и полирадикалы. Нефтяные стабилизаторы. Аспекты природы смол.	127
Список литературы	136
Глава 6	
ПРИРОДА КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	139
6.1. Формирование нефтяной дисперсной системы и гомолитические процессы	140
6.2. Процессы растворения	149
6.3. Модели сложных структурных единиц и сложных структур, экспериментальные и практические варианты их построения	162
Список литературы	177
Заключение	180

CONTENTS

From the editor.....	5
Preface.....	7
Introduction	10
Chapter 1	
THE MODERN NOTION OF THE NATURE OF COLLOIDAL PARTICLES IN OIL DISPERSE SYSTEMS.....	13
1.1. The development of the notion of the colloidal structure of oil disperse systems	14
1.2. Critical remarks for the use of the physical instrumental methods in oil disperse systems studies	23
References	25
Chapter 2	
THE QUANTUM-MECHANICAL REASONS FOR THE PARAMAGNETIC NATURE OF THE DISPERSIONS IN COMPLEX MIXTURES OF ORGANIC MATERIALS OF THE OIL TYPE	32
2.1. Potentialities for pare interactions of radicals, spin-polarized and neutral particles.....	33
2.2. Dissociation and formation of associative combinations	40
References	48
Chapter 3	
THE METHODIC PECULIARITIES OF THE RESEARCH OF OIL DISPERSE SYSTEMS BY PHYSICAL AND INSTRUMENTAL METHODS	51
3.1. Mass spectrometry	-
3.2. Methodic peculiarities of the research of the paramagnetism in oil disperse systems.....	55
3.3. Methodic peculiarities of the NMR in oil disperse systems	62
3.4. Peculiarities of measuring the degree of crystallicity of oil disperse systems with the roentgen diffraction method.....	69
3.5. Optic spectral methods and the difficulties associated with their application in studying oil disperse systems	80
3.6. The objects of research. Heating and dissolution: the influence on the results of research	85
References	90
Chapter 4	
THE NATURE OF THE ASPHALTENES	94
4.1. The paramagnetysmus and the asphaltenes	-
4.2. The asphaltenes and the paramagnetysmus	99
References	111
Chapter 5	
THE REVERSIBLE HOMOLYTIC DISSOCIATION. THE NATURE OF THE RESINS	113
5.1. The off-giving and research of the compounds having low energies for singlet-tryplet transitions	115

5.2. Materials with variable paramagnetysmus - the oil mono-, bi-, and polyradirals.	127
The oil stabilizators. The nature of the resins.....	136
References	
Chapter 6	
THE NATURE OF THE COLLOIDAL PARTICLES IN IOL DISPERSE SYSTEMS.....	139
6.1. Formation of an oil disperse system and the homolytic process	140
6.2. Processes of dissolution	149
6.3. Models of complex structure unuts and complex structures. Experimental and practical versions of their construction	162
References	177
Conclusion.....	180

Научное издание

Унгер Феликс Гергардович
Андреева Лидия Николаевна

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ
ХИМИИ НЕФТИ
ПРИРОДА СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ**

Редактор М.Б. Успенская
Художественный редактор Л.В. Матвеева
Художник В.И. Шумаков
Технический редактор Л.П. Минеева

ИБ № 1104

ЛР № 020297 от 27.11.91. Сдано в набор 20.04.95. Подписано в печать 28.08.95. Бумага типографская. Формат 60×90 1/16. Гарнитура таймс. Офсетная печать. Усл.печ.л. 12,0. Уч.-изд.л. 13,9. Тираж 355 экз. Заказ № 371.

"Наука". Сибирская издательская фирма РАН. 630099 Новосибирск, ул. Советская, 18.
Новосибирская типография № 4 РАН. 630077 Новосибирск, ул. Станиславского, 25.

**В СИБИРСКОЙ ИЗДАТЕЛЬСКОЙ ФИРМЕ РАН
"НАУКА"**

готовятся к выпуску следующие книги:

Козеев А.А., Изаксон В.Ю., Звонарев Н.К. Термо- и геомеханика алмазных месторождений. — 20 л.

В монографии рассмотрены механические свойства вмещающих кимберлитовые трубки пород в лабораторных и натурных условиях. Проанализированы процессы, происходящие в земной толще при разработке кимберлитов глубокими карьерами, разработаны математические модели, позволяющие решать сложные вопросы горного дела. Представлены результаты, полученные при обеспечении устойчивости откосов карьеров в зонах большой трещиноватости при помощи теплоизоляции и при поддержании крепи вертикальных стволов фундаментов копров в работоспособном состоянии, а также замораживающих скважин и термосифонов.

Для специалистов горного дела, студентов горных вузов и факультетов.